

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

20 APR 2005

(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/038073 A1(51) 国際特許分類: D01F 6/00, 8/00, D06M 11/00, 13/00,
C08L 101/00, D04H 1/00, D21H 15/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013477

(22) 国際出願日: 2003年10月22日 (22.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-308048

2002年10月23日 (23.10.2002) JP

特願2002-315726

2002年10月30日 (30.10.2002) JP

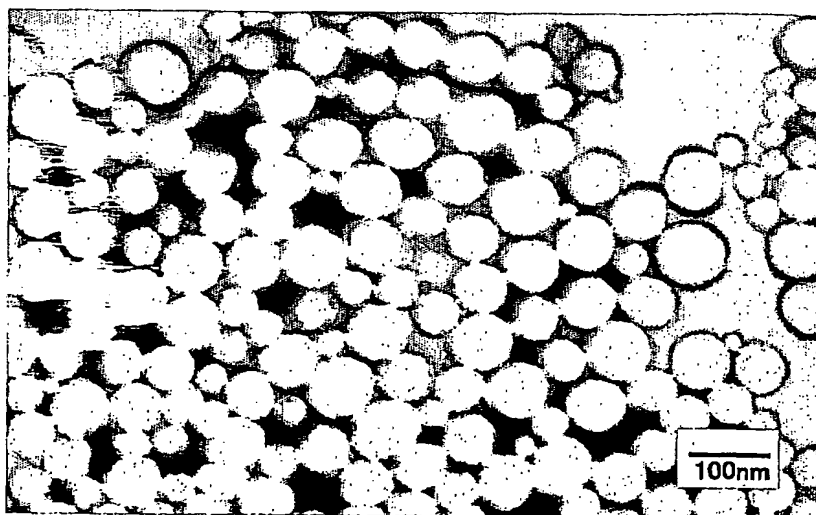
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 越智 隆志

(OCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒411-0033 静岡県三島市
文教町2丁目27番31号 Shizuoka (JP). 木代明
(KISHIRO, Akira) [JP/JP]; 〒411-0845 静岡県三島
市加屋町3丁目29番 Shizuoka (JP). 野中修一
(NONAKA, Shuichi) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津
市園山2丁目15番1号 東レ晴園寮203号 Shiga
(JP).(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒520-8558 滋
賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社知的
財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: NANOFIBER AGGREGATE, POLYMER ALLOY FIBER, HYBRID FIBER, FIBROUS STRUCTURES, AND PRO-
CESSES FOR PRODUCTION OF THEM(54) 発明の名称: ナノファイバー集合体、ポリマーアロイ繊維、ハイブリッドファイバー、繊維構造体、およびそ
れらの製造方法(57) Abstract: The invention
provides an aggregate of nanofibers
which is not limited in shape or
material polymer, is widely applicable
and developable, and has a small
dispersion of single fiber fineness,
and a process for the production
thereof. The invention relates to
an aggregate of nanofibers which
have a number-average single fiber
fineness of 1×10^{-7} to 2×10^{-4} dtex
and a proportion of single fibers
having single fiber fineness ranging
from 1×10^{-7} to 2×10^{-4} dtex of 60
% or above and which are made of a
thermoplastic polymer.(57) 要約: 本発明は、形状やポリ
マーに制約が無く、広く応用展開
可能な、単繊維繊度ばらつきの小
さなナノファイバー集合体およびその製造方法を提供する。本発明は、数平均による単繊維繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ dtex であり、繊度比率
で60%以上の単繊維が単繊維繊度 $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ dtex の範囲にあり、かつ、熱可塑性ポリマーからな
るナノファイバー集合体である。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/038073 A1

明 細 書

ナノファイバー集合体、ポリマーアロイ繊維、ハイブリッドファイバー、
繊維構造体、およびそれらの製造方法

5

技術分野

本発明は、ナノファイバー集合体に関するものである。また、本発明
は、ナノファイバー集合体の前駆体となるポリマーアロイ繊維に関する
ものである。また、本発明は、ナノファイバー集合体を含むハイブリッ
10 ドファイバーおよび繊維構造体に関するものである。また、本発明は、
それらの製造方法を含む。

背景技術

ポリエチレンテレフタレート（以後、PETと略記）やポリブチレン
15 テレフタレート（以後、PBTと略記）に代表されるポリエステル、あ
るいは、ナイロン6（以後、N6と略記）やナイロン66（以後、N6
6と略記）に代表されるポリアミドといった重縮合系ポリマーは、適度
な力学特性と耐熱性を有するため、従来から衣料用途や産業資材用途の
繊維に好適に用いられてきた。一方、ポリエチレン（以後、PEと略記）
20 やポリプロピレン（以後、PPと略記）に代表される付加重合系ポリマ
ーは、適度な力学特性や耐薬品性、軽さを有するため、主として産業資
材用途の繊維に好適に用いられてきた。

特にポリエステル繊維やポリアミド繊維は、衣料用途に用いられてき
たこともあり、ポリマー改質だけでなく、繊維の断面形状や極細糸によ
25 る性能向上の検討も活発に行われてきた。このような検討の一つとして、
海島複合紡糸を利用したポリエステルの超極細糸が生み出され、スエー
ド調の人工皮革というエポックメイキングな新製品に結実していった。
また、この超極細糸を一般衣料に適用し、通常の繊維では絶対に得られ
ないピーチタッチの優れた風合いの衣料にも展開されている。さらに、

超極細糸は、衣料用途のみならず、ワイピングクロスといった生活資材や産業資材用途にも展開され、現在の合成繊維の世界で確固たる地位を築いている。

特に最近では、特開 2 0 0 1 - 1 2 5 2 号公報に記載のようにコンピューターのハードディスク表面の研磨布や、特開 2 0 0 2 - 1 7 2 1 6 3 号公報に記載のように細胞吸着材のようなメディカル材料にまで応用が広がっている。

このため、さらにレベルの高い人工皮革や高質感衣料を得るために、より細かい繊維が望まれていた。また、ハードディスクの大容量化のために、さらにハードディスクの記録密度を上げるためには、現在平均表面粗さが 1 n m 以上であるハードディスク表面を、さらに平均表面粗さ 0 . 5 n m 以下にまで平滑化することが必要である。このため、ハードディスク表面を磨くための研磨布に用いる繊維として、さらに極細化したナノファイバーが望まれていた。

また、メディカル用途においても細胞との親和性を高めるためには生体構成繊維と同じサイズのナノファイバーが望まれていた。

しかしながら、現在の海島複合紡糸技術では単繊維繊度は 0 . 0 4 d t e x (直径 2 μ m 相当) が限界であり、ナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。また、ポリマーブレンド繊維により超極細糸を得る方法が、特開平 3 - 1 1 3 0 8 2 号公報や特開平 6 - 2 7 2 1 1 4 号公報に記載されているが、ここで得られる単繊維繊度も最も細くとも 0 . 0 0 1 d t e x (直径 0 . 4 μ m 相当) であり、やはりナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。

また、静止混練器を利用したポリマーブレンド繊維により超極細糸を得る方法が U S P 4 , 6 8 6 , 0 7 4 に開示されている。しかしながら、この技術で得られる超極細糸でも、ナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。

ところで、繊維を極細化する技術として近年脚光を浴びているものに

エレクトロスピンニングという技術がある。エレクトロスピンニングは、ポリマーを電解質溶液に溶解し、口金から押し出す際、ポリマー溶液に数千～3万ボルトという高電圧を印加し、ポリマー溶液の高速ジェットおよびそれに引き続くジェットの折れ曲がり、膨張により極細化する技術である。この技術を用いると、単繊維繊度は 10^{-6} d t e x オーダー（単繊維直径で数十 nm 相当）と従来のポリマーブレンド技術によるものに比べ、繊度で $1/100$ 以下、直径で $1/10$ 以下にすることができる場合もある。対象となるポリマーはコラーゲン等の生体ポリマーや水溶性ポリマーが多いのであるが、熱可塑性ポリマーを有機溶媒に溶解してエレクトロスピンニングする例もある。しかしながら、Polymer, vol. 40, 4585(1999) に記載されているように、超極細糸部分である“string”はポリマー溜まり部分である“bead”（直径 $0.5 \mu\text{m}$ 程度）により連結されている場合が多く、超極細糸集合体として見た時に、大きな単繊維繊度ばらつきがあった。このため、“bead”の生成を抑制して繊維径を均一にしようという試みもなされているが、そのばらつきは未だに大きいものであった（Polymer, vol. 43, 4403(2002)）。また、エレクトロスピンニングで得られる繊維集合体の形状は不織布に限定されるとともに、得られた繊維集合体は配向結晶化していない場合が多く、強度も通常の繊維製品に比べてごく弱い物しか得られていないため、応用展開に大きな制約があった。さらに、エレクトロスピンニングで得られる繊維製品の大きさはせいぜい 100 cm^2 程度であること、また生産性が最大でも数 g/時間と通常の熔融紡糸に比べ非常に低いという問題があった。さらに、高電圧を必要とすること、有機溶媒や超極細糸が空気中に浮遊することなどの問題もあった。

ところで、ナノファイバーを得る特殊な方法として、メソポーラスシリカに重合触媒を担持しておき、そこでPEの重合を行うことで直径が $30 \sim 50 \text{ nm}$ （ $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ d t e x 相当）のPEナノファイバーの断片を得る方法が、Science, vol. 285, 2113(1999)に開示されている。しかし、この方法ではナノファイバーの綿状塊しか得られて

おらず、そこから繊維を引き出すことは不可能である。また、扱えるポリマーも付加重合系であるPEのみであり、ポリエステルやポリアミドといった重縮合系ポリマーは重合過程で脱水が必要であるため、原理上扱うことは困難である。このため、この方法で得られるナノファイバー

5 には応用展開に大きな制約があった。

発明の開示

本発明は、形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な、単繊維繊維度ばらつきの小さなナノファイバー集合体およびその製造方法を提供するものである。

10 供するものである。

本発明は、以下の構成を含む。

(1) 数平均による単繊維繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊維度比率で60%以上の単繊維が単繊維繊維度 $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲にあり、かつ、熱可塑性ポリマーからなるナノファイバー集合体。

15 ー集合体。

(2) 長繊維形状および／または紡績糸形状である上記(1)項記載のナノファイバー集合体。

(3) 数平均による単繊維繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊維度比率で6.0%以上の単繊維が単繊維繊維度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲にある上記(1)または(2)項記載のナノファイバー集合体。

20 ー集合体。

(4) ナノファイバー集合体を構成する単繊維のうち、繊維度比率で50%以上の単繊維が、単繊維直径差で30nmの幅に入る上記(1)～(3)項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

(5) 熱可塑性ポリマーが重縮合系ポリマーである上記(1)～(4)項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

25 項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

(6) 熱可塑性ポリマーの融点が160℃以上である上記(1)～(5)項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

(7) 熱可塑性ポリマーが、ポリエステル、ポリアミドおよびポリオレ

フィンから選ばれたものである上記（１）～（６）項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

（８）強度が $1 \text{ cN} / \text{d.t.e.x}$ 以上である上記（１）～（７）項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

5 （９）吸湿率が４％以上である上記（１）～（８）項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

（１０）糸長手方向の吸水膨潤率が５％以上である上記（１）～（９）項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

10 （１１）機能性薬剤を含有する上記（１）～（１０）項のいずれかに記載のナノファイバー集合体。

（１２）上記（１）～（１１）項のいずれかに記載のナノファイバー集合体を含む繊維構造体。

（１３）繊維の目付が $20 \sim 2000 \text{ g} / \text{m}^2$ である上記（１２）項記載の繊維構造体。

15 （１４）ナノファイバー集合体が中空糸の中空部にカプセル化された上記（１２）または（１３）項記載の繊維構造体。

（１５）中空糸が、長手方向に直径 100 nm 以下の細孔が多数存在する上記（１４）項記載の繊維構造体。

20 （１６）機能性薬剤を含有する上記（１２）～（１５）項のいずれかに記載の繊維構造体。

（１７）繊維構造体が糸、綿、パッケージ、織物、編物、フェルト、不織布、人工皮革およびシートから選ばれたものである上記（１２）～（１６）項のいずれかに記載の繊維構造体。

25 （１８）繊維構造体がナノファイバー集合体を含む不織布と他の不織布を積層した積層不織布である上記（１７）項記載の繊維構造体。

（１９）繊維構造体が、衣料、衣料資材、インテリア製品、車輦内装製品、生活資材、環境・産業資材製品、ＩＴ部品およびメディカル製品から選ばれた繊維製品である上記（１２）～（１８）項のいずれかに記載の繊維構造体。

(20) 上記(1)～(11)項のいずれかに記載のナノファイバー集合体の液体分散体。

(21) 溶解性の異なる2種以上の有機ポリマーからなる海島構造を有し、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、島ドメインの数平均直径が1～150nmであり、面積比で60%以上の島ドメインが直径1～150nmのサイズであり、かつ、島成分が筋状に分散しているポリマーアロイ繊維。

(22) 島ドメインの数平均直径が1～100nmであり、面積比の60%以上の島ドメインが直径1～100nmのサイズである、上記(21)項記載のポリマーアロイ繊維。

(23) ポリマーアロイ繊維に含まれる島ドメインのうち、面積比で60%以上の島ドメインが直径差で30nmの範囲にある上記(21)または(22)項記載のポリマーアロイ繊維。

(24) 島成分の含有率が繊維全体に対し、10～30重量%である上記(21)～(23)項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維。

(25) 海成分がアルカリ水溶液または熱水に易溶解なポリマーからなる上記(21)～(24)項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維。

(26) 島成分の融点が160℃以上である上記(21)～(25)項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維。

(27) 上記(21)～(26)項のいずれかに記載のポリマーアロイとそれ以外のポリマーが接合された複合繊維であるポリマーアロイ繊維。

(28) 捲縮特性の指標であるCR値が20%以上、あるいは捲縮数が5回/25mm以上である上記(21)～(27)項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維。

(29) ウースター斑が5%以下である上記(21)～(28)項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維。

(30) 強度が1.0cN/dtex以上である上記(21)～(29)項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維。

(31) 上記(21)～(30)項のいずれかに記載のポリマーアロイ

繊維を含む繊維構造体。

(32) 繊維構造体が糸、綿、パッケージ、織物、編物、フェルト、不織布、人工皮革およびシートから選ばれたものである上記(31)項記載の繊維構造体。

- 5 (33) ポリマーアロイ繊維およびそれ以外の繊維を含む上記(31)または(32)項記載の繊維構造体。

- (34) 繊維構造体が、衣料、衣料資材、インテリア製品、車輦内装製品、生活資材、環境・産業資材製品、IT部品およびメディカル製品から選ばれた繊維製品である上記(31)～(33)項のいずれかに記載
10 の繊維構造体。

(35) 難溶解性ポリマーおよび易溶解性ポリマーを熔融ブレンドして得たポリマーアロイを熔融紡糸するポリマーアロイ繊維の製造方法であって、下記(1)～(3)の条件を満足することを特徴とするポリマーアロイ繊維の製造方法：

- 15 (1) 難溶解性ポリマーおよび易溶解性ポリマーをそれぞれ独立に計量した後、独立に混練装置に供給し、熔融ブレンドする、

(2) ポリマーアロイ中の難溶解性ポリマーの含有率が、10～50重量%の範囲である、

- (3) 易溶解性ポリマーの熔融粘度が100Pa・s以下、または、
20 易溶解性ポリマーの融点が難溶解性ポリマーの融点から-20～+20℃の範囲である。

(36) 熔融ブレンドを二軸押出混練機で行い、かつ、二軸押出混練機の混練部長がスクリュウの有効長の20～40%である上記(35)項記載のポリマーアロイ繊維の製造方法。

- 25 (37) 熔融ブレンドを静止混練器で行い、かつ、静止混練器の分割数が100万以上である上記(35)項記載のポリマーアロイ繊維の製造方法。

(38) 熔融紡糸における口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力が0.2MPa以下である上記(35)～(37)項のいずれかに項記載のポ

リマーアロイ繊維の製造方法。

(39) 2種の溶解性の異なる有機ポリマーからなる海島構造を有し、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、かつ、易溶解ポリマーの熔融粘度が100 Pa・s以下または融点が難溶解性
5 ポリマーの融点から-20~+20℃であるポリマーアロイペレット。

(40) 上記(1)~(11)項のいずれかに記載のナノファイバー集合体を5~95重量%含有し、かつ、該無機物の少なくとも一部が、ナノファイバー集合体の内部に存在している有機/無機ハイブリッドファイバー。

10 (41) 上記(40)項記載の有機/無機ハイブリッドファイバーを含む繊維構造体。

(42) ナノファイバー集合体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合する上記(40)項記載の有機/無機ハイブリッドファイバーの製造方法。

15 (43) ナノファイバー集合体を含有する繊維構造体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合する上記(41)項記載の繊維構造体の製造方法。

(44) 上記(1)~(11)項のいずれかに記載のナノファイバー集合体に有機モノマーを含浸させた後、該有機モノマーを重合するハイブリッドファイバーの製造方法。
20

(45) 上記(12)~(19)項のいずれかに記載の繊維構造体に有機モノマーを含浸させた後、該有機モノマーを重合する繊維構造体の製造方法。

(46) 組成の90重量%以上が無機物からなり、長手方向に細孔を多数を有し、かつ、短軸方向断面における数平均細孔直径が1~100 nmである多孔ファイバー。
25

(47) 上記(46)項記載の多孔ファイバーを含む繊維構造体。

(48) ナノファイバー集合体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合して得られる有機/無機ハイブリッドファイバーからナ

ノファイバーを除去し、上記（４６）項記載の多孔ファイバーを得る、多孔ファイバーの製造方法。

- （４９）ナノファイバー集合体を含む繊維構造体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合して得られる有機／無機ハイブリッドファイバーを含む構造体からナノファイバーを除去し、上記（４７）項記載の繊維構造体を得る繊維構造体の製造方法。
- 5

（５０）上記（２１）～（３０）項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維を繊維長１０ｍｍ以下にカットした後、易溶解性ポリマーを溶出し、その後一旦乾燥させることなく抄紙を行う不織布の製造方法。

- 10 （５１）上記（２１）～（３０）項のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維を含む不織布またはフェルトを形成した後、該不織布またはフェルトと難溶解性ポリマーからなる基材を密着させた後、易溶解性ポリマーを溶出する不織布の製造方法。

15 図面の簡単な説明

第１図は、実施例１のナイロンナノファイバーの集合体繊維横断面を示すTEM写真である。

第２図は、実施例１のポリマーアロイ繊維の横断面を示すTEM写真である。

- 20 第３図は、実施例１のナノファイバー集合体の繊維側面の状態を示すSEM写真である。

第４図は、実施例１のナノファイバー集合体の繊維側面の状態を示す光学顕微鏡写真である。

- 25 第５図は、実施例１のナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきをあらわす図である。

第６図は、実施例１のナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきをあらわす図である。

第７図は、比較例４の超極細糸の単繊維繊維度ばらつきをあらわす図である。

第 8 図は、比較例 4 の超極細糸の単繊維織度ばらつきをあらわす図である。

第 9 図は、比較例 5 の超極細糸の単繊維織度ばらつきをあらわす図である。

5 第 10 図は、比較例 5 の超極細糸の単繊維織度ばらつきをあらわす図である。

第 11 図は、実施例 1 の可逆的水膨潤性を示す図である。

第 12 図は、紡糸機を示す図である。

第 13 図は、口金を示す図である。

10 第 14 図は、延伸機を示す図である。

第 15 図は、紡糸機を示す図である。

第 16 図は、紡糸機を示す図である。

第 17 図は、紡糸機を示す図である。

第 18 図は、スパンボンド紡糸装置を示す図である。

15 第 19 図は、アンモニア消臭性を示す図である。

第 20 図は、ホルムアルデヒド消臭性を示す図である。

第 21 図は、トルエン消臭性を示す図である。

第 22 図は、硫化水素消臭性を示す図である。

< 符号の説明 >

20 1 : ホッパー

2 : 熔融部

3 : スピンブロック

4 : 紡糸パック

5 : 口金

25 6 : チムニー

7 : 糸条

8 : 集束給油ガイド

9 : 第 1 引き取りローラー

10 : 第 2 引き取りローラー

- 1 1 : 巻き取り糸
- 1 2 : 計量部
- 1 3 : 吐出孔長
- 1 4 : 吐出孔径
- 5 1 5 : 未延伸糸
- 1 6 : フィードローラー
- 1 7 : 第1ホットローラー
- 1 8 : 第2ホットローラー
- 1 9 : 第3ローラー (室温)
- 10 2 0 : 延伸糸
- 2 1 : 1軸押出混練機
- 2 2 : 静止混練器
- 2 3 : 2軸押出混練機
- 2 4 : チップ計量装置
- 15 2 5 : プレンド槽
- 2 6 : イジェクター
- 2 7 : 開繊板
- 2 8 : 開繊糸条
- 2 9 : 捕集装置

20

発明を実施するための最良の形態

本発明のナノファイバー集合体に用いる好ましい熱可塑性ポリマーとしては、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド等を挙げることができる。中でもポリエステルやポリアミド
25 に代表される重縮合系ポリマーは融点が高いものが多く、好ましい。ポリマーの融点は160℃以上であるとナノファイバーの耐熱性が良好であり好ましい。例えば、ポリ乳酸（以下PLAと略す）は170℃、PETは255℃、N6は220℃である。また、ポリマーには粒子、難燃剤、帯電防止剤等の添加物を含有させていても良い。またポリマーの

性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良い。

本発明で言うナノファイバーとは、単繊維直径が1～250nmの繊維のことであり、それが集合したものをナノファイバー集合体と呼ぶ。

そして、本発明では、このナノファイバー集合体中の単繊維繊維度の平均値およびばらつきが重要である。ナノファイバー集合体の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、同一横断面内で無作為抽出した300本以上の単繊維直径を測定する。本発明のナノファイバーの繊維横断面写真の一例を図1に示す。この測定を少なくとも5カ所以上で行い、合計1500本以上の単繊維直径を測定することで、ナノファイバー集合体中の単繊維繊維度の平均値およびばらつきを求めることができる。これらの測定位置は、ナノファイバー集合体から得られる繊維製品の均一性を保証する観点から、ナノファイバー集合体長として互いに10m以上離して行うことが好ましい。

ここで、単繊維繊維度の平均値は以下のようにして求める。すなわち、測定した単繊維直径および単繊維を構成するポリマーの密度から繊維度を計算し、その単純な平均値を求める。これを「数平均による単繊維繊維度」と本発明では呼ぶ。なお、計算に用いる密度値はそれぞれのポリマーで一般的に用いられている値を用いた。本発明では、数平均による単繊維繊維度は $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ （単繊維直径で1～150nm相当）であることが重要である。これは、従来の海島複合紡糸による超極細糸に比べ $1/100 \sim 1/100000$ という細さであり、従来の超極細糸とは全く異なる質感を持った衣料用布帛を得ることができる。また、ハードディスクの研磨布として用いた場合、従来よりもはるかにハードディスクの平滑性を向上し得ることができる。数平均による単繊維繊維度は好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ （単繊維直径で1～150nm相当）、より好ましくは $0.8 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$ （単繊維直径で30～80nm相当）である。

また、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、各単繊維の単繊維繊維度を d_{t_i} としその総和を総繊維

度 ($d t_1 + d t_2 + \dots + d t_n$) とする。また、同じ単繊維織度を持つ
ナノファイバーの織度と頻度 (個数) の積を総織度で割ったものを、そ
の単繊維織度の織度比率とする。織度比率は、全体 (ナノファイバー集
合体) に対する各単繊維織度成分の重量分率 (体積分率) に相当し、こ
5 れが大きい単繊維織度成分がナノファイバー集合体の性質に対する寄与
が大きいことになる。本発明では、織度比率の 60% 以上の単繊維が $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ (単繊維直径で $1 \sim 150 \text{ nm}$ 相当) の
範囲にあることが重要である。すなわち、 $2 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ (単繊維
直径で 150 nm 相当) より大きいナノファイバーの存在がゼロに近い
10 ことを意味するものである。

なお、前述の USP 4, 686, 074 には、静止混練器を利用した
ポリマーブレンド繊維により超極細糸を得る方法が開示されている。静
止混練器の分割数から計算した理論単繊維織度は $1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$
(直径 100 nm 程度) とナノファイバーが得られることになるが、得
15 られた超極細糸の単繊維織度を実測すると $1 \times 10^{-4} \text{ d t e x} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ d t e x}$ (直径 $1 \mu \text{m}$ 程度) となり、単繊維直径が揃ったナノフ
ァイバーを得ることができなかったことが記載されている。これは、ポリ
マーブレンド繊維中で島ポリマーが合一し、島ポリマーをナノサイズで
均一に分散できなかったためと考えられる。このように、この技術で得
20 られる超極細糸は単繊維織度ばらつきが大きいものしか得られなかった。
単繊維織度ばらつきが大きい場合、製品の性能は太い単繊維の影響を強
く受けるため、超極細糸のメリットが十分発揮されない。また、単繊維
織度ばらつきのため、品質安定性等にも問題があった。さらに、前述の
ハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、織度ばらつきが大きいこ
25 とに起因し、砥粒を研磨布に均一に担持することができず、結果的にハー
ドディスク表面の平滑性がかえって低下する問題もあった。

これに対して、本発明のナノファイバー集合体は、単繊維織度ばらつ
きが小さいため、ナノファイバーの機能を充分発揮することができ、ま
た製品の品質安定性も良好とすることができる。さらに、前述のハード

ディスク用の表面研磨布に用いた場合、繊維ばらつきが小さいため、ナノファイバーでも砥粒を均一に担持することが可能となり、結果的にハードディスク表面の平滑性を飛躍的に向上することができるのである。好ましくは、繊維比率の60%以上の単繊維が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x (単繊維直径で1~100nm相当)、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ d t e x (単繊維直径で1~80nm相当)の範囲である。さらに好ましくは、繊維比率の75%以上の単繊維が $1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ d t e x (単繊維直径で1~80nm相当)の範囲である。

また、繊維ばらつきのもう一つの指標が単繊維直径差が30nmの幅に入る単繊維の繊維比率である。上述のように、それぞれの単繊維直径について頻度を数え、単繊維直径差で30nmの幅に区切った場合、もっとも頻度の高い30nmの幅の単繊維の繊維比率の合計を単繊維直径差が30nmの幅に入る単繊維の繊維比率とする。これは、中心繊維付近へのばらつきの集中度を意味しており、この繊維比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。本発明では、単繊維直径差が30nmの幅に入る単繊維の繊維比率が50%以上であることが好ましい。より好ましくは70%以上である。

また、本発明ではナノファイバー集合体は長繊維形状および／または紡績糸形状となっていることが好ましい。ここで、長繊維形状および／または紡績糸形状とは以下の状態を言うものである。すなわち、マルチフィラメントや紡績糸のように、複数のナノファイバーが1次元に配向した集合体が有限の長さで連続している状態を言うものである。本発明のナノファイバー集合体の側面写真の一例を図3に示す。これに対して、エレクトロスピンングで得られる不織布は、ナノファイバーは全く配向していない2次元集合体である点で、全く異なる形態である。本発明は、1次元に配向したナノファイバー集合体であり、この点が非常に新規なものである。本発明のナノファイバー集合体の長さは通常マルチフィラメント同様に数m以上であると好ましい。これにより、織物、編物はもとより短繊維や不織布、熱圧縮成形体等様々な繊維構造体とすること

ができるのである。

また、本発明のナノファイバー集合体は単繊維直径が従来の超極細糸の $1/10 \sim 1/100$ 以下であるため、比表面積が飛躍的に大きくなるという特徴がある。このため、通常の超極細糸程度では見られなかったナノファイバー特有の性質を示す。

例えば、吸着特性の大幅な向上が挙げられる。実際に、水蒸気の吸着、すなわち吸湿性能を本発明のポリアミドナノファイバー集合体と通常のポリアミド超極細糸で比較してみると、通常のポリアミド超極細糸では吸湿率が 2 % 程度なのに比べ本発明のポリアミドナノファイバー集合体では吸湿率が 6 % に達する場合もあった。吸湿性能は衣料用途では快適性の点から非常に重要な特性であり、本発明では吸湿率が 4 % 以上とすることが好ましい。なお、吸湿率 (ΔMR) の測定方法については、後述する。

また、酢酸やアンモニア、硫化水素等の悪臭物質の吸着性にも優れており、通常のポリアミド繊維に比べ、消臭率、消臭速度とも優れるものである。また、単なる悪臭物質以外にもシックハウス症候群の原因物質の一つであるホルムアルデヒドや環境ホルモン、重金属化合物等の有害物質も吸着可能である。

さらに、本発明のナノファイバー集合体では、ナノファイバーの単繊維間に多数の数 nm ～ 数 100 nm 程度の隙間が生まれるため、超多孔性材料のような特異的な性質を示す場合もある。

例えば、液体吸収性の大幅な向上が挙げられる。実際に、吸水性を本発明のポリアミドナノファイバー単体と通常のポリアミド繊維で比較してみると、通常のポリアミド繊維では吸水率が 26 % 程度なのに比べ、本発明のポリアミドナノファイバーでは吸水率が 3 倍以上の 83 % に達する場合もあった。さらに、通常のポリアミド超極細糸では、吸水による糸長手方向の膨潤率が 3 % 程度なのに比べ、本発明のポリアミドナノファイバー集合体では膨潤率が 7 % に達する場合もある。しかもこの吸水膨潤は乾燥すると元の長さに戻るため、可逆的な寸法変化である。こ

の可逆的な吸水／乾燥による糸長手方向の膨潤は布帛のソイルリリース性の観点からは重要な特性であり、本発明では５％以上とすることが好ましい。ここで、ソイルリリース性とは、洗濯によって汚れが落ちやすい性質のことを言う。これにより、吸水することによりナノファイバー集合体が糸長手方向に吸水膨潤し、織物や編物中の繊維間空隙（織目、編目）を拡げるため、繊維間に付着した汚れが容易に除去できる。

なお、本発明のナノファイバー集合体を衣料用途に用いると、絹のようなきしみ感やレーヨンのようなドライ感のある優れた風合いの繊維製品を得ることができる。さらに、バフイング等により、ナノファイバー集合体からナノファイバーを開繊させることにより、従来では考えられなかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたタッチの優れた風合いの繊維製品を得ることもできる。

また、本発明のナノファイバー集合体は、配向結晶化していることが好ましい。配向結晶化の程度は広角X線回折（WAXD）で評価することができる。ここで、Rouland法による結晶化度が２５％以上であると繊維の熱収縮率を低くでき、寸法安定性が向上するため好ましい。また、結晶配向度は０．８以上であると分子配向が進んでおり、糸の強度を向上できるため好ましい。

本発明のナノファイバー集合体の強度は 1 cN/dtex 以上であれば繊維製品の力学物性を向上できるため好ましい。ナノファイバー集合体の強度は、より好ましくは 2 cN/dtex 以上である。また、本発明のナノファイバー集合体の熱収縮率は用途に応じて調整可能であるが、衣料用途に用いる場合は 140°C 乾熱収縮は１０％以下であることが好ましい。

本発明のナノファイバー集合体を用いて様々な繊維構造体を形成することが可能である。ここで繊維構造体とは１次元、２次元、３次元の繊維構造体一般のことを言う。１次元繊維構造体の例としては長繊維、短繊維、紡績糸、ロッド等、２次元繊維構造体の例としては織編物や不織布等の布帛、シート等、３次元繊維構造体の例としては衣料、ネット、

熱成形体、綿等が挙げられる。またそれらを他の材料と組み合わせて得られるモジュールや最終製品等のことも言う。

また、本発明の構造体中のナノファイバー集合体の重量分率は10%以上であると、吸着特性などのナノファイバーの優れた機能を充分発揮
5 できるため好ましい。ナノファイバー集合体の重量分率はより好ましくは50%以上である。

特に洗濯などによる製品の形態安定性や耐久性が要求される用途に供する場合には、繊維目付は、 $20 \sim 2000 \text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。ここで、繊維目付とは繊維重量を繊維部分の面積で割った値である。
10 目付が小さいほど軽くできるが、構造がルーズとなり、寸法安定性や耐久性に劣る。目付が大きいほど重くなるが、構造がしっかりし、寸法安定性や耐久性が向上する。特に本発明では、ナノファイバーを用いているために寸法安定性や耐久性が悪化しがちであるため、目付を 20 g/m^2 以上として寸法安定性や耐久性を確保することが好ましい。また、
15 目付を 2000 g/m^2 以下とすることによってある程度の軽さも確保することができる。目付の最適値は製品の種類によって異なってくるが、包装用の不織布等では $25 \sim 40 \text{ g/m}^2$ 程度と軽く、衣料用では $50 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 程度、カーテン等では $100 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 程度、カーシート等では $100 \sim 350 \text{ g/m}^2$ 程度、カーペット等の重量品では $1000 \sim 1500 \text{ g/m}^2$ 程度とすることが好ましい。特に、
20 洗濯を要する製品では洗濯時の形くずれを防止するために 50 g/m^2 以上であることが好ましい。

本発明のナノファイバー集合体を含む繊維構造体は、糸、綿（わた）、パッケージ、織物、編物、フェルト、不織布、人工皮革、シートなどの
25 中間製品とすることができる。また衣料、衣料資材、インテリア製品、車輦内装製品、生活資材（ワイピングクロス、化粧用品、健康用品、玩具など）などの生活用途や、環境・産業資材製品（建材、研磨布、フィルター、有害物質除去製品など）やIT部品（センサー部品、電池部品、ロボット部品など）、メディカル製品（血液フィルター、体外循環カラ

ム、スキャフォールド (scaffold)、絆創膏 (wound dressing)、人工血管、薬剤徐放体など) などの繊維製品として好適に用いることができる。

上記した用途の大部分は、エレクトロスピンニングによるナノファイバー不織布では強度や形態安定性が不足したり、大きさ (広さ) そのものが足りないなどで展開不能の分野であるが、本発明のナノファイバー集合体により初めて可能となったのである。例えば、衣料やインテリア製品、車輦内装製品、研磨布、フィルター、種々の I T 部品等は製品強度が要求されるため、本発明のように優れた糸強度を有するナノファイバー集合体により達成されるものである。

また、上記した用途の大部分は、従来のマイクロファイバーでは吸着性や液体吸収性が不足したり、絶対的な大きさの問題により研磨性や拭き取り性が不足するなど、性能的に満足できない用途でもある。

このように、本発明のナノファイバー集合体、またそれから派生する様々な製品により従来のマイクロファイバーやエレクトロスピンニング不織布の問題を解決できるのである。

また、本発明のナノファイバー集合体は中空糸の中空部にカプセル化された構造体とすると、繊維の形態安定性や染色物の発色性が向上し、好ましい。ナノファイバーの過度の凝集を防ぎ、ナノファイバーが本来持っている優れた特性が低下することを抑制することができるのである。さらにこのカプセル化された構造体は、繊維の曲げや繊維側面からの圧力に対しても、中空部のナノファイバーがクッションのような役割を果たし、マシュマロの様な特異なソフト風合いを発現し、衣料用途やインテリア用途、車輦内装用途、衣料資材用途、生活資材用途で非常に有用である。

また、カプセルに用いる中空糸のポリマーとしては、具体的には、中空糸の密度が 1.25 g/cm^3 以下であると、中空部のナノファイバーの吸着特性や液体吸水性を十分発揮することができ、好ましい。これは、中空糸の密度が低い、すなわちポリマー分子鎖間隔が広いことため種々

の分子を透過し易くなるためである。好ましいポリマーの例としては、PLA (1.25 g/cm^3)、N6 (1.14 g/cm^3)、N66 (1.14 g/cm^3)、PP (0.94 g/cm^3)、PE (0.95 g/cm^3)、ポリメチルペンテン (PMP、 0.84 g/cm^3) 等が挙げられる。かつこ内は、各ポリマーの密度である。中空糸の密度は、より好ましくは 1.20 g/cm^3 以下である。ここで、中空糸の密度は、中空糸単独で製糸したサンプルの密度を測定することにより、評価することができる。

さらに、中空糸のポリマーが親水性であると、水分子やアルコール等の親水性分子が透過しやすく好ましい。ここで、中空糸のポリマーが親水性とは 20°C 、相対湿度 65% の標準状態で測定した中空糸の水分率が 2% 以上であることを言う。中空糸のポリマーは、より好ましくは N6 や N66 等のポリアミドである。

また、中空糸が、長手方向に直径 100 nm 以下の細孔を多数有すると、さらに種々の分子を透過し易く、中空部のナノファイバーの吸着特性や液体吸水性を十分発揮することができ、好ましい。ここで、細孔直径は電子顕微鏡による繊維横断面観察やポリマー中の水の凝固点降下等から評価することができる。細孔直径は、より好ましくは 50 nm 以下、さらに好ましくは 10 nm 以下であることが好ましい。これにより、繊維を染色した際の発色性低下が抑制される。特に中空糸がポリアミド等の親水性ポリマーから成り、さらに上記細孔を多数有する場合は、吸湿性が向上し、非常に好ましい。

本発明のナノファイバー集合体の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば以下のようなポリマーアロイ繊維を前駆体とする方法を採用することができる。

すなわち、溶剤に対する溶解性の異なる 2 種類以上のポリマーをアロイ化してポリマーアロイ溶融体となし、これを紡糸した後、冷却固化して繊維化する。そして必要に応じて延伸および熱処理を施し、海島構造を有するポリマーアロイ繊維を得る。そして、易溶解性ポリマーを溶剤

で除去することにより本発明のナノファイバー集合体を得ることができる。ここで、ナノファイバー集合体前駆体として好適なポリマーアロイ繊維とは以下のようなものである。

すなわち、溶解性の異なる2種以上の有機ポリマーからなる海島構造を有し、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、島ドメインの数平均直径が1～150nmであり、面積比で60%以上の島ドメインが直径1～150nmのサイズであり、かつ、島成分が筋状に分散しているポリマーアロイ繊維である。

本発明では、2種の溶解性の異なる有機ポリマーからなる海島構造繊維を形成することが重要であるが、ここで溶解性とは、溶剤に対する溶解性の違いのことを言う。溶剤とはアルカリ溶液や酸性溶液、また有機溶媒、さらには超臨界流体等を用いることができる。

また、本発明では、溶剤で海成分を簡単に除去するために、海成分として易溶解性ポリマー、島成分として難溶解性ポリマーを用いることが重要である。また、易溶解性ポリマーとしてアルカリ水溶液に対して易溶解であるものを選ぶと、溶解設備に防爆設備が不要であり、コスト、汎用性の点から好ましい。アルカリ易溶解ポリマーとしてはポリエステル、ポリカーボネート（以下PCと略す）等が挙げられ、共重合PETまたはPLAが特に好ましい。さらに、易溶解性ポリマーとして熱水可溶性ポリマーや生分解性ポリマーを選ぶと、廃液処理の負荷も軽減され、より好ましい。熱水可溶性ポリマーとしてはポリアルキレングリコール、ポリビニルアルコールやその誘導体、また5-ナトリウムスルホイソフタル酸高率共重合ポリエステル等が挙げられ、特にポリアルキレングリコールをエステル結合で鎖伸長して耐熱性を高めたポリマーや5-ナトリウムスルホイソフタル酸を10mol%以上共重合したPETが好ましい。生分解性ポリマーとしてはPLA等が挙げられる。

また、ポリマーアロイ繊維とした後の糸加工性、製編織、高次加工性を考慮すると、海成分を構成するポリマーの融点は160℃以上であることが好ましい。ただし、融点が観測されない非晶性ポリマーに

についてはガラス転移温度 (T_g) あるいはビカット軟化温度あるいは熱変形温度が 160°C 以上であるであることが好ましい。

一方、島成分を構成するポリマーとしては、前述のナノファイバー集合体に適したポリマーを用いることができる。

- 5 また、島成分は筋状構造を形成していることがナノファイバー前駆体としての観点から重要である。また、筋状に分散した島成分が鉄筋のようにポリマーアロイの細化を支えるため、紡糸細化挙動を安定化させることもできるのである。ここで筋状構造とは、島の繊維軸方向の長さ
10 と直径の比が4以上のものをいう。通常は繊維軸方向の長さ
と直径の比は10以上となり、TEM観察の視野外に出ることが多い。

- ポリマーアロイ繊維における、島成分の含有率は任意の値を採用可能であるが、海成分を溶出してナノファイバー化することを考慮すると、繊維全体に対して10重量%以上とすることが好ましい。島成分の含有率は、より好ましくは20重量%以上である。ただし、島成分の含有率
15 が高すぎると海島反転により島とできなくなるため50重量%以下とすることが好ましい。また、例えば湿式抄紙により不織布化する際には、逆に島成分含有率が低い方が分散し易いため、島成分の含有率はより好ましくは30重量%以下である。

- 本発明では、単繊維繊維度ばらつきの小さなナノファイバーを得るため
20 に、ポリマーアロイ繊維中での島ドメインの数平均直径およびばらつきが重要である。これの評価方法は、前記のナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきの評価に準じる。ポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察し、同一横断面内
で無作為抽出した300個以上の島ドメイン直径を測定する。本発明のポリマーアロイ繊維の断面写真の一例を図2に示す。
25 この測定を少なくとも5カ所以上で行い、合計1500個以上の島ドメイン直径を測定することで求めることができる。そして、測定は糸長手方向に互いに10m以上離れた位置で行うことが好ましい。

ここで、数平均直径は、測定した島ドメイン直径の単純な平均値を求める。島ドメインの数平均直径は1～150nmであることが重要であ

る。これにより、海ポリマーを除去した際に従来にない細さを持ったナノファイバーが得られるのである。島ドメインの数平均直径は好ましくは1～100nm、より好ましくは20～80nmである。

また、島ドメインの直径ばらつきは、以下のようにして評価する。す

- 5 なわち、測定した島ドメインについて直径ごとに頻度（個数）を数えた。各島ドメインの面積を S_i とし、その総和を総面積（ $S_1 + S_2 + \dots + S_n$ ）とする。また、同じ面積 S の頻度（個数）の面積と頻度の積を総面積で割ったものをその島ドメインの面積比率とする。例えば、直径60nmの島ドメインの個数が350個、総面積が $3.64 \times 10^6 \text{ nm}^2$ の時の、
- 10 この面積比率は $(3.14 \times 30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm} \times 350) / (3.64 \times 10^6 \text{ nm}^2) \times 100\% = 27.2\%$ となる。面積比率はポリマーアロイ繊維中の島成分全体に対する各サイズの島ドメインの体積分率に相当し、これが大きい島ドメイン成分が、ナノファイバーとした時に全体の性質に対する寄与が大きいことになる。本発明のポリマーアロイ
- 15 繊維中の島ドメインは、面積比率の60%以上の島ドメインが直径で1～150nmの範囲にあることが重要である。これは、ナノファイバーとした際に、ほとんどの単繊維が直径150nm以下という従来にない細いナノファイバーとできることを意味するものである。また、島ドメインの面積比率が高い部分が、より島ドメインの直径が小さい成分に集中していることが好ましく、面積比率で60%以上の島ドメインが、直径で1～100nmの範囲にあると好ましい。直径1～100nmの範囲の島ドメインの面積比率は、好ましくは75%以上、より好ましくは90%、さらに好ましくは95%以上、最も好ましくは98%以上である。同様に、面積比率で60%以上の島ドメインが直径1～80nmの
- 20 範囲にあることが好ましい。より好ましくは、面積比率で75%以上の島ドメインが直径1～80nmの範囲内である。

また、島ドメインの直径ばらつきのもう一つの指標が島ドメイン直径差が30nmの幅に入る島ドメインの面積比率である。上述のように、島ドメインについて直径ごとに頻度を数え、直径差で30nmの幅に区

切った場合、もつとも頻度の高い 30 nm の幅の島ドメインの面積比率の合計を島ドメイン直径差が 30 nm の幅に入る島ドメインの面積比率とする。これは、度数分布の半値幅、あるいは中心直径付近へのばらつきの集中度に対応するパラメータであり、この面積比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。本発明では、直径差が 30 nm の幅に入る島ドメインの面積比率が 60 % 以上であることが好ましい。より好ましくは 70 % 以上、さらに好ましくは 75 % 以上である。

以上のようにポリマーアロイ繊維横断面中での島ドメインのサイズおよびそのばらつきが重要であることを述べたが、ナノファイバー化した後の繊維製品の品質安定性の点から糸長手方向の太細斑も小さいことが好ましい。例えば、ナノファイバーを研磨布に用いた際には、糸長手方向の太細斑が、スクラッチ（被研磨物表面の傷）の大きさや数に大きく影響する。このため、本発明のポリマーアロイ繊維のウースター斑は 15 % 以下とすることが好ましく、より好ましくは 5 % 以下、さらに好ましくは 3 % 以下である。

また、本発明のポリマーアロイ繊維は強度が 1.0 cN/dtex 以上、伸度が 25 % 以上であると、捲縮付与、撚糸、製編織等の工程での毛羽の発生や糸切れ等のトラブルが少なく好ましい。強度はより好ましくは 2.5 cN/dtex 以上、さらに好ましくは 3 cN/dtex 以上である。また、ポリマーアロイ繊維の沸騰水収縮率 (Boiling water shrinkage) は 25 % 以下であると、海成分の溶出処理の際の布帛の寸法変化が小さく好ましい。沸騰水収縮率はより好ましくは 15 % 以下である。

本発明のポリマーアロイ繊維は、ナノファイバー前駆体となるポリマーアロイとそれ以外のポリマーを接合させた複合繊維とすることも可能である。例えば、ナノファイバー前駆体となるポリマーアロイを芯部に配し、それ以外のポリマーを鞘部に配した芯鞘複合糸とした後、ポリマーアロイの海成分を溶出すると、前記したような中空糸の中空部にナノファイバーがカプセル化された特殊繊維を得ることができる。また、こ

5 れの芯鞘を逆転すると、通常の繊維の周りにナノファイバーが配置され
た混繊糸を容易に得ることができる。また、ナノファイバー前駆体とな
るポリマーアロイを海成分にそれ以外のポリマーを島成分とした海島複
合糸とすると、ナノファイバーとマイクロファイバーの混繊糸を容易に
10 得ることができる。このようにナノファイバーとマイクロファイバーま
たは通常の繊維との混繊糸を容易に得ることができる。これにより繊維
構造体としての形態安定性を著しく向上することができるのである。ま
た、ナノファイバーに用いるポリマーとそれ以外のポリマーの帯電性が
著しく異なれば、繊維表面電位の差に起因する静電反発によってナノフ
15 ァイバーの分散性を向上させることも可能である。

本発明のポリマーアロイ繊維は捲縮加工によりバルクアップが可能で
ある。仮撚り加工糸であれば、捲縮性の指標であるCrimp Rigidity値（C
R値）が20%以上であることが好ましい。また、機械捲縮糸やエアジ
ェット加工糸等では捲縮の指標である捲縮数は5個/25mm以上であ
15 ることが好ましい。さらに、サイドバイサイドあるいは偏心芯鞘複合糸
とすることにより捲縮を付与することも可能である。このときは、捲縮
数は10個/25mm以上であることが好ましい。CR値は一般に捲縮
方法、捲縮装置、ツイスター回転数、ヒーター温度等の仮撚り加工条件
により調整可能である。CR値を20%以上とするには、ヒーター温度
20 を（ポリマーの融点-70）℃以上とすることにより達成できる。さら
にCR値を向上させるためには、ヒーター温度の高温化が効果的である。

また、機械捲縮糸やエアジェット加工糸等で捲縮数を5個/25mm
以上とするのは、捲縮付与装置の選定やフィード率等の条件を適宜に変
更することにより、達成できる。

25 サイドバイサイドあるいは偏心芯鞘複合糸の場合には、貼り合わせる
ポリマーの熔融粘度差は2倍以上、あるいは単独で紡糸した際の熱収縮
率差を5%以上とすることなどにより、捲縮数10個/25mm以上を
達成可能である。

以上のような粗大な島成分をほとんど含まず、しかも島成分がナノサ

イズで均一分散したポリマーアロイ繊維を得るためには、後述するように、ポリマー同士の親和性や粘度バランスを考慮した組み合わせや、高混練となるような混練方法やポリマーの供給方法の選定が重要である。

5 本発明のポリマーアロイ繊維は、熔融紡糸、延伸により長繊維としても良いし、機械捲縮を施した後、短繊維としても良い。また、この短繊維は紡績してもニードルパンチや湿式抄紙により不織布としても良い。さらに、スパンボンドやメルトブローにより長繊維不織布とすることもできる。

10 上記ポリマーアロイ繊維は他の繊維と混織、混綿、混紡、交織、交編、積層、接着などによって容易に複合体とすることができる。これにより、ナノファイバー化した際の形態安定性を大幅に向上することが可能である。また、機能の複合化によりさらに高機能製品とすることも可能である。

15 島成分含有率の低いポリマーアロイ繊維から海成分を除去し、ナノファイバー化すると単独品ではナノファイバー化により著しく疎な構造体となり、形態安定性、力学特性が実用に耐えない場合がある。しかし、支持体として海成分溶出工程で使用する溶媒に対して安定な他の繊維が混用されていると、これらの問題を解決できるのである。このような他の繊維としては、特に制限は無いが、ナイロン／ポリエステルのポリマー
20 アロイ繊維に対しては、アルカリ溶液処理に安定なナイロンやポリオレフィン等を好ましく用いることができる。

例えば、ナイロン／ポリエステルのポリマーアロイ繊維と通常ナイロン繊維を混織して織物または編み物を作製し、これから溶出工程を経てナイロンナノファイバー製品を作製すると、ナイロンナノファイバー単
25 独品に比べ大幅に形態安定性、布帛の力学特性を向上することができ、ナノファイバー布帛のハンドリング性を大幅に向上できるのである。

また、ポリマーアロイ繊維からなる不織布に他の繊維からなる不織布を積層して、積層不織布とした後、溶出工程を経ることにより、ナノファイバー集合体からなる不織布と他の繊維からなる不織布の積層不織布

が得られる。例えば、ナイロン／ポリエステルのポリマーアロイ繊維からなる不織布にPP不織布を接着させると、アルカリによるポリエステルの溶出時のナイロン・ナノファイバーの形態安定性を飛躍的に向上できる。特にポリマーアロイ繊維中でのナイロン（島成分）の含有率が低い場合には、単独品ではナノファイバー化により著しく疎な構造体となり、形態安定性、力学特性が実用に耐えない場合があるが、アルカリ不溶性のPPを支持体として接着させることにより、これらの問題点を解決できるのである。また、これにより得られたナイロン・ナノファイバー／PP積層不織布は、ナイロン側は親水性、接着性が高いが、PP側は疎水性であり接着性が低いという二律背反である特性を満足し得る高機能不織布であり、産業資材用途のみならず、衣料用途としても有用である。また、積層方法も熱接着繊維等のバインダーを使用することができる。なお、形態安定性や力学特性の向上だけであれば、混綿不織布という手法も使用できるが機能性を追求する場合には積層不織布の方が好ましい。

本発明のポリマーアロイ繊維は、ナノファイバー前駆体としてだけでなく、性質の異なるポリマーがナノサイズで均一に分散されているためポリマーアロイ繊維としても有用である。例えばPLAにナイロンやポリエステルがナノサイズで均一に分散させると、PLAの欠点である耐熱性不良を改善することができる。また、ナイロンにポリエステルをナノサイズで均一に分散させるとナイロンの欠点である吸水時の寸法安定性不良を改善することができる。さらにポリスチレン（以下、PSと略記）にナイロンやポリエステルをナノサイズで均一に分散させると、PSの欠点である脆さを改善することができる。PPにナイロンやポリエステルをナノサイズで均一に分散させると、PPの欠点である染色性を改善することができる。

本発明のポリマーアロイ繊維は、前記のナノファイバー集合体と同様に、様々な繊維構造体を形成することが可能である。本発明のポリマーアロイ繊維を含む繊維構造体は、糸、綿（わた）、パッケージ、織物、

編物、フェルト、不織布、人工皮革、シートなどの中間製品とすることができる。また衣料、衣料資材、インテリア製品、車輦内装製品、生活資材、環境・産業資材製品、IT部品、メディカル製品などの繊維製品として好適に用いることができる。

5 ここで、ナノファイバー集合体の前駆体であるポリマーアロイ繊維中で島成分サイズを制御することが重要である。ここで、島成分サイズは、ポリマーアロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察し、直径換算で評価したものである。前駆体中での島サイズによりナノファイバーの直径がほぼ決定されるため、島サイズの分布は本発明のナノファイバーの直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化するポリマーの混練が非常に重要であり、本発明では混練押出機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、特開平6-272114号公報等の従来例で採用している単純なチップブレンド（ドライブレンド）では混練が不足するため、本発明のような数十nmサイズで島を分散させることは困難である。

10 このため、二軸押出混練機や分割数100万以上の静止混練器を用いて高度の混練を行うことが好ましい。また、ブレンド斑や経時的なブレンド比率の変動を避けるため、それぞれのポリマーを独立に計量し、独立にポリマーを混練装置に供給することが好ましい。このとき、ポリマーはペレットとして別々に供給しても良く、あるいは、熔融状態で別々に供給しても良い。また、2種以上のポリマーを押出混練機の根本に供給しても良いし、あるいは、一成分を押出混練機の途中から供給するサイドフィードとしても良い。

25 混練装置として二軸押出混練機を使用する場合には、高度の混練とポリマー滞留時間の抑制を両立させることが好ましい。スクリューは、送り部と混練部から構成されているが、混練部長さをスクリュー有効長さの20%以上とすることで高混練とすることができ好ましい。また、混練部長さがスクリュー有効長さの40%以下とすることで、過度の剪断応力を避け、しかも滞留時間を短くすることができ、ポリマーの熱劣化

やポリアミド成分等のゲル化を抑制することができる。また、混練部はなるべく二軸押出機の吐出側に位置させることで、混練後の滞留時間を短くし、島ポリマーの再凝集を抑制することができる。加えて、混練を強化する場合は、押出混練機中でポリマーを逆方向に送るバックフロー機能のあるスクリュウを設けることもできる。

さらに、押出機をベント式として混練時の分解ガスを吸引したり、ポリマー中の水分を減じることによってポリマーの加水分解を抑制し、ポリアミド中のアミン末端基やポリエステル中のカルボン酸末端基量も抑制することができる。

また、ポリマーアロイペレットの着色の指標である b^* 値を10以下とすることで、繊維化した際の色調を整えることができ、好ましい。易溶解性分として好適な熱水可溶性ポリマーはその分子構造から一般に耐熱性が悪く着色しやすいが、上記のような滞留時間を短くする操作により、着色を抑制することが可能となるのである。

これらの混練装置は、紡糸機とは独立に設置し、いったんポリマーアロイペレットを作製してからそれを紡糸機に供給しても良いし、紡糸機に直結させ混練した熔融ポリマーをそのまま紡糸しても良い。また、静止混練器の場合には紡糸機配管内や紡糸パック内に挿入してあっても良い。

なお、紡糸過程でのコストダウンを目的に、チップブレンダー（ドライブレンダー）を行う場合には、以下の方法を用いることも可能である。

すなわち、ブレンダーするポリマーペレットを独立に計量および供給し、いったんブレンダー槽に貯め、ここでチップブレンダーを行う。このとき、ブレンダー槽の容量は5～20kgとすることで、ブレンダー斑をなるべく抑制しつつ、ブレンダーの効率を上げることができる。そして、このブレンダー槽からブレンダーされたペレットを押出混練機に供給し、熔融ポリマーとする。ここで、二軸押出混練機を用いて混練しても良いし、あるいは熔融ポリマーを配管やパック内に挿入した静止混練器に通し混練しても良い。また、このとき、易溶解性ポリマーのブレンダー量の多いマスタ

ーペレットを用いても良い。

また、紡糸における島ポリマーの再凝集を抑制し、粗大な凝集ポリマー粒子の生成を抑制する観点からポリマーアロイ形成、熔融から紡糸口金から吐出するまでの滞留時間も重要である。ポリマーアロイの熔融部
5 先端から紡糸口金から吐出するまでの時間は30分以内とすることが好ましい。

また、島ポリマーをナノサイズで均一分散させるためにはポリマーの組み合わせも重要であり、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの親和性を上げることで島成分となる易溶解性ポリマーがナノサイズで分散し
10 やすくなる。島ドメインの断面を円形に近づけるためには、島成分と海成分は非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶ポリマーの組み合わせでは島成分をナノサイズで分散させることは難しい。このため、組み合わせるポリマーの相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメータ（SP値）である。SP
15 値とは（蒸発エネルギー／モル容積） $^{1/2}$ で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、SP値が近い物同士では相溶性が良いポリマーアロイが得られる可能性がある。SP値は種々のポリマーで知られているが、例えば「プラスチック・データブック」旭化成アミダス株式会社／プラスチック編集部共編、189ページ等に記載されている。2
20 つのポリマーのSP値の差が $1 \sim 9 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ であると、非相溶化による島ドメインの円形化とナノサイズで均一分散化が両立させやすく好ましい。例えばN6とPETはSP値の差が $6 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ 程度であり好ましい例であるが、N6とPEはSP値の差が $11 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ 程度であり好ましくない例として挙げられる。もちろん種々の
25 共重合や相溶化剤の併用等によりポリマー同士の親和性をある程度コントロールすることは可能である。

島成分と海成分を構成するポリマーの融点差が20℃以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中での融解状況に差を生じにくいため高効率混練しやすく、好ましい。また、熱分解や熱劣化し

易いポリマーを1成分に用いる際は、混練や紡糸温度を低く抑える必要があるが、これにも有利となる。

さらに、溶融粘度も重要であり、島成分を形成する難溶解性ポリマーの方を低く設定すると剪断力による島成分の変形が起こりやすいため、島成分の微分散化が進みやすく、ナノファイバー化の観点からは好ましい。ただし、島成分を過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島成分を構成するポリマーの溶融粘度は海成分を構成するポリマーの溶融粘度の0.1以上とすることが好ましく、より好ましくは0.5～1.5である。

一方、海を形成する易溶解性ポリマーの溶融粘度の絶対値も重要であり、100 Pa・s以下の低粘度ポリマーとすることが好ましい。これにより、島ポリマーを分散させ易くなるばかりか、紡糸過程でのポリマーアロイの変形がスムーズになり、通常粘度ポリマーを用いた場合に比べ紡糸性を著しく向上することが可能である。この時、ポリマーの溶融粘度は口金面温度で剪断速度1216 s e c⁻¹での値である。

ポリマーアロイ中では、島成分と海成分が非相溶であるため、島成分同士は凝集した方が熱力学的に安定である。しかし、島ポリマーを無理にナノサイズで分散させるために、このポリマーアロイでは通常の分散径の大きいポリマーブレンドに比べ、非常に不安定なポリマー界面が多くなっている。このため、このポリマーアロイを単純に紡糸すると、不安定なポリマー界面が多いため、口金からポリマーを吐出した直後に大きくポリマー流が膨らむ「バラス現象」が発生したり、ポリマーアロイ表面が不安定化による曳糸性不良が発生し、糸の太細斑が過大となるばかりか、紡糸そのものが不能となる場合がある。このような問題を回避

すべく、口金から吐出する際の、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力を、2 MPa以下にすることが好ましい。ここで、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（d y n e / c m²）= R × P / 2 L）から計算する。なお、R：口金吐出孔の半径（c m）、P：口金吐出孔での圧力損失（M P a）、L：口金吐出孔長（c

m)である。また $P = (8 L \eta Q / \pi R^4)$ であり、 η はポリマー粘度 (p o i s e)、 Q は吐出量 ($\text{cm}^3 / \text{s e c}$)、 π は円周率である。また、C G S 単位系の $1 \text{ d y n e} / \text{cm}^2$ は S I 単位系では 0.1 P a となる。

- 5 通常のパリエステルの単成分における溶融紡糸では、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は 1 M P a 以上でも計量性と曳糸性を確保できる。しかし、本発明のポリマーアロイは、通常のパリエステルと異なり、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力が大きいと、ポリマーアロイの粘弾性バランスが崩れ易いため、通常のパリエステル溶融紡糸の場合よりも
- 10 剪断応力を低くする必要がある。剪断応力を 0.2 M P a 以下にすると、口金孔壁側の流れと口金吐出孔中心部のポリマー流速が均一化し、剪断歪みが少なくなることによってバラス現象が緩和され、良好な曳糸性が得られることから好ましい。剪断応力は、より好ましくは 0.1 M P a 以下である。一般に剪断応力をより小さくするには、口金吐出孔径を大きく、口金吐出孔長を短くすることであるが、過度にこれを行うと口金吐出孔でのポリマーの計量性が低下し、孔間での繊維度斑が発生する傾向
- 15 になることから、口金吐出孔より上部に、口金吐出孔より孔径を小さくしたポリマー計量部を設けた口金を用いることが好ましい。口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は 0.01 M P a 以上にすると、ポリマーア
- 20 ロイ繊維を安定に溶融紡糸でき、糸の太細斑の指標であるウースター斑 (U%) を 15% 以下とできることから好ましい。

- 上記したように、本発明で用いるナノサイズで均一分散化したポリマーアロイを溶融紡糸する際には、口金吐出時の剪断応力の抑制が重要であるが、糸の冷却条件も整えることが好ましい。通常のパリエステルの
- 25 溶融紡糸では、弾性振動を抑えるため冷却は徐冷が一般的である。しかし、本発明では、ナノサイズで均一分散化したポリマーアロイは非常に不安定な溶融流体であるため、口金から吐出した後速やかに冷却固化させることが好ましい。口金下面から冷却開始までの距離として、 $1 \sim 1.5 \text{ cm}$ が好適である。口金下面から冷却開始までの距離を 1 cm 以上

とすることにより口金面の温度斑が抑制されて、糸の太細斑の小さい糸が得られることから好ましい。また、15 cm以下として速やかに固化させることにより五月雨状の不安定な糸の細化が抑制され、曳糸性が向上するとともに、糸の太細斑の小さい糸が得られることから好ましい。ここで、冷却開始位置とは糸の積極的な冷却が開始される位置のことを意味するが、実際の熔融紡糸装置ではチムニー上端部がこれにあたる。

また、熔融紡糸での曳糸性や紡糸安定性を十分確保する観点から、口金面温度（口金吐出面中央部の表面温度）は、多量成分ポリマーの融点（ T_m ）+20℃以上が好ましい。また、口金面温度を多量成分ポリマーの融点（ T_m ）+80℃以下とすると、ポリマーの熱分解が抑制されて、より好ましい。

ポリマーアロイ繊維中の島ドメインの数平均直径を小さくする観点からは、紡糸過程でのドラフトは高いほど好ましく、100以上とすることが好ましい。また、このため、高速紡糸を行うことが好ましい。

また、紡糸されたポリマーアロイ繊維には延伸および熱処理を施すことが好ましいが、延伸の際の予熱温度は島成分を構成するポリマーのガラス転移温度（ T_g ）以上の温度にすると、糸斑を抑制することができるので好ましい。また、ポリマーアロイ繊維には撚縮加工等の糸加工も施すことができる。撚縮加工時の熱処理温度は（（海成分を構成するポリマーの融点）-30℃）を超えないように設定すると、融着や糸切れ、毛羽を抑制でき、好ましい。

以上により、好ましい本発明のポリマーアロイ繊維の熔融紡糸方法をまとめると、以下のとおりである。

難溶解性ポリマーおよび易溶解性ポリマーを熔融ブレンドして得たポリマーアロイを熔融紡糸するポリマーアロイ繊維の製造方法であって、下記（1）～（3）の条件を満足することを特徴とするポリマーアロイ繊維の製造方法：

（1）難溶解性ポリマーおよび易溶解性ポリマーをそれぞれ独立に計量した後、独立に混練装置に供給し、熔融ブレンドする、

(2) ポリマーアロイ中の難溶解性ポリマーの含有率が、10～50重量%の範囲である、

(3) 易溶解性ポリマーの熔融粘度が100 Pa・s以下、または、易溶解性ポリマーの融点が難溶解性ポリマーの融点から-20～+20℃の範囲である。

また、熔融ブレンドを二軸押出混練機で行う場合、二軸押出混練機の混練部長がスクリュウの有効長の20～40%であることが好ましい。

また、熔融ブレンドを静止型混練器で行う場合、静止混練器の分割数が100万以上であることが好ましい。

10 また、チップブレンドを用いる場合、ペレットの熔融前にブレンド槽を設け、ここに2種以上のペレットを一旦貯蔵、ドライブレンドした後、ドライブレンドペレットを熔融部に供給する、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーのブレンド熔融紡糸するに際して、下記(4)～(6)の条件を満足するようにして紡糸することを特徴とするポリマーアロイ繊維の熔融紡糸方法：

(4) 繊維中での難溶解性ポリマーのブレンド比=10～50重量%、

(5) 易溶解性ポリマーの熔融粘度が100 Pa・s以下または融点が難溶解性ポリマーの融点から-20～+20℃、

(6) ペレットのブレンド槽の容量=ペレット5～20 kg。

20 本製造方法は、以上のようなポリマーの組み合わせ、紡糸および延伸条件の最適化を行うことで、島成分が直径数十nmのサイズで均一に分散し、しかも糸斑の小さなポリマーアロイ繊維を得ることを可能にするものである。このようにして糸長手方向に糸斑の小さなポリマーアロイ繊維を前駆体とすることで、ある断面だけでなく長手方向のどの断面をとっても単繊維繊維度ばらつきの小さなナノファイバー集合体とすることができるのである。また、本発明のナノファイバー集合体の製造方法では、エレクトロスピンニングによるナノファイバーとは全く異なり、前駆体であるポリマーアロイ繊維を延伸および熱処理することによりナノファイバーも延伸および熱処理することが初めて可能となったため、引

張り強度や収縮率を自由にコントロールできるようになった。これにより前述のように優れた力学特性および収縮性能を有するナノファイバーを得ることができるのである。

5 このようにして得られたポリマーアロイ繊維から海成分である易溶解
ポリマーを溶剤で溶出することで、ナノファイバー集合体を得る。その
際、溶剤としては水溶液系のものを用いることが環境負荷を低減する観
点から好ましい。具体的にはアルカリ水溶液や熱水を用いることが好ま
しい。このため、易溶解ポリマーとしては、ポリエステル等のアルカリ
加水分解されるポリマーやポリアルキレングリコールやポリビニルアル
10 コールおよびそれらの誘導体等の熱水可溶性ポリマーが好ましい。

また、易溶解性ポリマーの溶出は、糸や綿の段階で行っても、織物、
編物、不織布といった布帛の段階で行っても、あるいは熱成形体の段階
で行っても良い。そして、ポリマーアロイ繊維の重量基準で溶出速度を
20重量％／時間以上とすることで、生産性良くナノファイバー集合体
15 を得ることができる。

ところで、ナノファイバー集合体を長繊維形状および／または紡績糸
形状からさらに、一本一本のナノファイバーに分散させるためには、以
下のような湿式抄紙法による不織布により達成することができる。すな
わち、本発明のポリマーアロイ繊維を繊維長10mm以下にカットした
20 後、易溶解性ポリマーを溶出し、その後得られたナノファイバーを一旦
乾燥させることなく抄紙する不織布の製造方法である。これによると、
ナノファイバー集合体の直径が1μm以下まで充分分散させることがで
きるのである。さらに、ナノファイバーを構成するポリマーと親和性の
高い分散液を用いると、ナノファイバー集合体の直径を300nm以下
25 まで分散させることも可能である。

本発明のナノファイバー集合体は優れた吸着／吸収特性を示すため、
様々な機能性薬剤を担持することができる。ここで言う機能性薬剤とは、
繊維の機能を向上し得る物質のことを言い、例えば吸湿剤、保湿剤、難
燃剤、撥水剤、保冷剤、保温剤および平滑剤などを用いることができる。

機能性薬剤の性状は、微粒子状のものだけに限られず、ポリフェノールやアミノ酸、タンパク質、カプサイシン、ビタミン類等の健康促進あるいは美容促進のための薬剤や、水虫等の皮膚疾患の薬剤なども対象として用いることができる。さらには、消毒剤、抗炎症剤、鎮痛剤等の医薬品なども用いることができる。あるいは、さらにポリアミンや光触媒ナノ粒子というような有害物質の吸着および分解するための薬剤を用いることもできる。

さらに機能性薬剤の担持方法にも特に制限はなく、浴中処理やコーティング等により、後加工でナノファイバーに担持させても良いし、ナノファイバーの前駆体であるポリマーアロイ繊維に含有させておいても良い。また、機能性薬剤はそのものを直接ナノファイバー集合体に担持させても良いし、機能性薬剤の前駆体物質をナノファイバーに担持させた後、その前駆体物質を所望の機能性薬剤に変換することもできる。

後者の方法のより具体的な例としては、ナノファイバー集合体に有機モノマーを含浸させ、その後それを重合する方法や、易溶解性物質を浴中処理によりナノファイバー集合体に含浸させた後、酸化還元反応や配位子置換、カウンターイオン交換反応などにより難溶解性にする方法などがある。有機モノマーとしては、種々の有機モノマーや炭化水素で一部置換された金属アルコキシドなどを挙げることができる。また、紡糸過程で機能性薬剤の前駆体を担持させる場合には、紡糸過程では耐熱性の高い分子構造にしておき、後加工により機能性が発現する分子構造に戻すという方法も採用可能である。

例えば、通常のポリエステル繊維からなる布帛に吸湿性を付与する目的で、分子量1000以上のポリエチレングリコール（以後、「PEG」と表記することがある）系の吸湿剤を付与してもほとんど吸尽することはできない。しかし、本発明のナノファイバーからなる布帛に同じ吸湿剤を付与すると、多量に吸尽することができるのである。

また、最近、保湿によるスキンケア機能を持つ物質として鮫の肝臓から取れる天然油成分であるスクワランが注目されている。スクワランも

通常のポリエステル繊維からなる布帛に付与してもほとんど吸尽することはできないにもかかわらず、本発明のナノファイバーからなる布帛には多量に吸尽し、さらに洗濯耐久性も大幅に向上できるのである。このことは、通常 of ポリエステル繊維と親しんできた者にとっては、驚くべきことである。

また、アルキル置換された金属アルコキシドをナノファイバー集合体に含浸させた後、これを重合させることでナノファイバー集合体中にシリコーンポリマーやシリコーンオイルを担持させることもでき、洗濯耐久性も良好である。従来の加工ではシリコーンを繊維に耐久性良く担持させることは困難を極めていたが、本発明のナノファイバー集合体により、これが初めて可能になったのである。同様に、ポリウレタンなどの他の有機物とのハイブリッド化も可能である。

また、本発明のナノファイバー集合体は様々な機能性薬剤を取り込むだけでなく、徐放性にも優れている。上記のような種々の機能性薬剤を用いることにより、優れた徐放性基材やドラッグデリバリーシステムに応用可能である。

また、無機ポリマー形成能を有するモノマーあるいはオリゴマーを本発明のナノファイバー集合体に吸尽させた後、これを重合すると、無機物がナノファイバー集合体の内部に存在させることができる。すなわち、無機物がナノファイバー集合体中に分散した有機／無機ハイブリッドファイバーを得ることができる。この時、所望の性能を引き出すために、無機モノマー吸尽量を調整し、ハイブリッドファイバー中のナノファイバーの含有率を調整することができる。無機ポリマー形成能を有するモノマーやオリゴマーとしては、金属アルコキシドおよびそれらのオリゴマーや金属塩溶液等を挙げることができる。また、これらのモノマーやオリゴマーは加熱により重合が進むタイプのものが生産性の点から好ましいが、溶液中での酸化還元反応、対イオン交換、あるいは配位子交換により不溶化するタイプのものでも良い。前者の例としてはケイ酸塩等が、後者の例としては塩化白金や硝酸銀等が挙げられる。

このようにして、ナノファイバー集合体の含有率が5～95重量%で、無機物がナノファイバー集合体中に分散した部分を少なくとも一部に含む有機／無機ハイブリッドファイバーを得ることができる。ここで、有機／無機ハイブリッドの状態をさらに詳しく説明すると、ナノファイバー間隙に無機物が侵入し、あたかも無機物がナノファイバーを互いに接着したような形態や、無機物のマトリックス中にナノファイバーが分散している形態等を探ることである。これにより、無機物が有機／無機ハイブリッドファイバーの表面から内部まで連通することで、無機物の特性を充分発揮できるようになる。例えば、ナノファイバーと吸湿性シリカからなるハイブリッドファイバーでは吸湿性シリカの優れた吸湿率および吸湿速度をそのまま活かすことが可能となる。

また、本発明の有機／無機ハイブリッドファイバー中のナノファイバーの含有率は、5～95重量%とすることが好ましい。これにより、無機物の特性と有機ファイバーのフレキシビリティを両立することができるのである。ナノファイバーの含有率は好ましくは20～90重量%、さらに好ましくは25～80重量%である。

本発明の有機／無機ハイブリッドファイバーは、1次元のファイバーとしてだけでなく織編物や不織布等の2次元の繊維構造体、シートといった構造体とすることもできる。もちろん、これらを用いてモジュールや組み紐、熱成形体、綿等の3次元の構造体とすることもできる。

また、ナノファイバー集合体への無機モノマーの含浸方法としては、例えばモノマーの溶液を作製し、これにナノファイバー集合体を浸漬やディップする方法を挙げることができ、通常の繊維製品の染色やコーティング等の高次加工の装置を流用することも可能である。溶液としては例えば水溶液、有機溶媒溶液、超臨界流体溶液等を用いることができる。

ナノファイバー集合体に含浸させたモノマーを重合する際には、ゾルゲル法等の低温重合を用い、ナノファイバーの融点以上にしないことがナノファイバーの融解または流動による凝集を抑制する観点から好ましい。また、金属塩化物等を還元する場合にも、ナノファイバーの融点

以下で還元を行い、さらにナノファイバーが変性しないような強酸、強塩基の使用を極力避け、穏和な条件を選ぶことが好ましい。なお、ゾルーゲル法については「ゾルーゲル法の科学」（作花済夫著、アグネ承風社）等に詳細に記載されている。

- 5 本発明の有機／無機ハイブリッドファイバーはそのまま用いることも可能であるが、これからナノファイバー成分を除去し、無機物の多孔ファイバーを作成することもできる。

無機多孔ファイバーは、組成の90重量%以上が金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属錯体等の無機物であることが、耐熱性を向上させる観点から重要である。また、細孔の数平均直径は短軸断面方向で10000nmであると、比表面積が大きくし吸着特性を向上させたり、軽量化の観点から好ましい。細孔の数平均直径は、より好ましくは1000nmである。ここで短軸断面方向とは、鋳型に用いるナノファイバーの半径方向を意味するものである。

- 15 無機多孔ファイバーの繊維長は1mm以上であると、繊維製品の形態を保持することができ好ましい。繊維長は好ましくは10cm以上である。

ここで、ナノファイバー成分を除去する方法としては、焼成によりナノファイバーをガス化して除去したり、溶媒により抽出して除去する方法等を用いることができる。焼成温度は有機ポリマー成分にもよるが、500～1000℃程度を採用することができる。また、焼成により一般に収縮が発生するため、焼成温度によりナノファイバーが除去された後の細孔サイズを制御することもできる。焼成装置としてはシリカやチタニア等の金属酸化物用や炭素繊維用等の従来公知のものを採用することもできる。また、抽出の場合には有機ポリマーの良溶媒を用いれば良い。例えば有機ポリマーがナイロンの場合はギ酸等の酸、ポリエステルの場合はアルカリ水溶液やオルトクロロフェノール等のハロゲン系有機溶媒、PPの場合はトルエン等の有機溶媒を用いることができる。抽出装置としては従来公知の繊維製品の高次加工用の装置を用いることがで

きる。

本発明の有機／無機ハイブリッドファイバーあるいは無機多孔ファイバーは、前記のナノファイバー集合体と同様に、織編物や不織布といった布、あるいは熱成形体等様々な繊維構造体形態を採ることができるため、布として使用したり、モジュール化したり、他の材料に貼り合わせる等広汎な応用展開が可能である。そして、吸着特性や吸湿性を活かし住宅環境を改善するためにカーテン、壁紙、カーペット、マット、家具等のインテリア用品に利用したり、クリーンルーム用のケミカル汚染物質除去のためのケミカルフィルターに利用することも可能である。また、
5 トイレや室内の消臭シートや、車両内環境を改善するための車両内装材、より具体的には座席のイス張りや天井用表皮材等として利用することも可能である。さらに、快適で消臭性能のある衣料やカップ、パッド等の衣料資材用途にも利用可能である。また、金属の導電性を活かした電磁波シールド素材。さらにフィルター、センサー等の産業資材用途、細胞
10 吸着材のようなメディカル用途にも好適に用いることができる。

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

A. ポリマーの溶融粘度

東洋精機キャピログラフ 1 B によりポリマーの溶融粘度を測定した。
20 なお、サンプル投入から測定開始までのポリマーの貯留時間は 10 分とした。

B. 融点

P e r k i n E l m a e r D S C - 7 を用いて 2 n d r u n でポリマーの融解を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。この
25 時の昇温速度は 16℃/分、サンプル量は 10mg とした。

C. 口金吐出孔での剪断応力

口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（ dyne/cm^2 ） $= R \times P / 2L$ ）から計算する。ここで R：口金吐出孔の半径（cm）、P：口金吐出孔での圧力損失（ dyne/cm ）

m^2)、 L ：口金吐出孔長 (cm) である。また $P = (8 L \eta Q / \pi R^4)$ であり、 η ：ポリマー粘度 (poise)、 Q ：吐出量 (cm^3/sec)、 π ：円周率である。ここで、ポリマー粘度は口金吐出孔の温度 ($^{\circ}C$)、剪断速度 (sec^{-1}) での値を用いる。

5 CGS単位系の $1 dyne/cm^2$ はSI単位系では $0.1 Pa$ となる。なお、混練と紡糸を直結した場合 (実施例 8～16、比較例 2～4 など) のポリマーアロイの熔融粘度は、紡糸吐出糸を巻き取ることなく口金下 $10 cm$ で急冷固化させたガットをサンプリングし、これをキャピログラフ 1 B で測定した。

10 D. ポリマーアロイ繊維のウースター斑 (U%)

ツェルベガーウスター株式会社製 USTER TESTER 4 を用いて給糸速度 $200 m/分$ でノーマルモードで測定を行った。

E. TEMによる繊維横断面観察

繊維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 15 で繊維横断面を観察した。また、必要に応じ金属染色した。

TEM装置：日立社製 H-7100FA 型

F. ナノファイバーの数平均による単繊維繊維度および単繊維直径

単繊維繊維度の平均値は以下のようにして求めた。すなわち、TEMによる繊維横断面写真を画像処理ソフト (WINROOF) を用いて単繊維直径および単繊維繊維度を計算し、その単純な平均値を求めた。これを「数平均による単繊維直径および単繊維繊維度」とした。この時、平均に用いるナノファイバー数は同一横断面内で無作為抽出した 300 本以上の単繊維直径を測定した。この測定をナノファイバー集合体長として互いに $10 m$ 以上離れた 5 カ所で行い、合計 1500 本以上の単繊維直径を測定して計算した。 25

G. ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつき

ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、上記数平均による単繊維繊維度を求める際に使用したデータを用い、各単繊維の単繊維繊維度を d_{ti} としその総和を総繊維度 ($d_{t1} + d$

$t_2 + \dots + d t_n$) とする。また、同じ単繊維織度を持つナノファイバーの頻度（個数）を数え、単繊維織度と頻度の積を総織度で割ったものをその単繊維織度の織度比率とする。

H. ナノファイバーの直径ばらつき幅

- 5 ナノファイバーの直径ばらつき幅は以下のようにして評価する。すなわち、ナノファイバーの単繊維直径の中心値付近で単繊維直径差が 30 nm の幅に入る単繊維の織度比率で評価する。これは、中心織度付近へのばらつきの集中度を意味しており、この織度比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。これも上記数平均による単繊維織度を求める際に使用したデータを用い、上述のように、単繊維直径ごとに頻度を数え、直径差 30 nm で区切った場合、もっとも頻度の高い 30 nm の幅の単繊維の織度比率の合計を単繊維直径差が 30 nm の幅に入る単繊維の織度比率とした。

I. 島ドメインの数平均直径

- 15 島ドメインの数平均直径は以下のようにして求める。すなわち、TEM による繊維横断面写真を画像処理ソフト（WINROOF）を用いて島ドメインの円換算による直径を求め、その単純な平均値を求めた。この時、平均に用いる島ドメイン数は同一横断面内で無作為抽出した 300 以上の島ドメインを測定した。この測定をポリマーアロイ繊維の長手方向で互いに 10 m 以上離れた 5 カ所で行い、合計 1500 個以上の島ドメイン直径を用いて計算した。

J. 島ドメインの直径ばらつき

- 25 島ドメインの直径ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、上記数平均直径を求める際に使用したデータを用い、各島成分の横断面面積を S_i としその総和を総面積 $(S_1 + S_2 + \dots + S_n)$ とする。また、同じ直径（面積）を持つ島ドメインの頻度（個数）と面積の積を総織度で割ったものをその島ドメインの面積比率とする。

K. 島ドメインの直径ばらつき幅

島ドメインの直径ばらつき幅は以下のようにして評価する。すなわち、

島ドメインの数平均直径の中心値付近あるいは面積比率が高い部分で島ドメイン直径差が30 nmの幅に入る島ドメインの面積比率で評価する。これも上記数平均直径を求める際に使用したデータを用いた。上述のように、島ドメインについて直径ごとに頻度を数え、直径差30 nmで区切った場合、もっとも頻度の高い30 nmの幅の島ドメインの面積比率の合計を島ドメイン直径差が30 nmの幅に入る島ドメインの面積比率とする。例えば55～84 nmとは55 nm以上84 nm以下の島ドメイン直径差30 nmの範囲を示している。また、面積比率はこの直径範囲の島ドメインの面積比率を示している。

10 L. SEM観察

繊維に白金-パラジウム合金を蒸着し、走査型電子顕微鏡で繊維側面を観察した。

SEM装置 : 日立社製S-4000型

M. 力学特性

15 ナノファイバー集合体10 mの重量を $n=5$ 回測定し、この平均値からナノファイバー集合体の繊維度(d t e x)を求めた。ポリマーアロイ繊維については100 m分の糸かせをサンプリングし、この重量を $n=5$ 回測定し、この平均値から繊維の繊維度(d t e x)を求めた。そして、室温(25℃)で、初期試料長=200 mm、引っ張り速度=200 mm/分とし、JIS L1013に示される条件で荷重-伸長曲線を求めた。次に破断時の荷重値を初期の繊維度で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試料長で割り、伸度として強伸度曲線を求めた。

N. 広角X線回折パターン

25 理学電機社製4036A2型X線回折装置を用い、以下の条件でWAXDプレート写真を撮影した。

X線源 : Cu-K α 線(Niフィルター)
出力 : 40 kV \times 20 mA
スリット : 1 mm ϕ ピンホールコリメータ
カメラ半径 : 40 mm

露出時間 : 8 分間

フィルム : K o d a k D E F - 5

O. 結晶サイズ

理学電機社製4036A2型 X 線回折装置を用い、以下の条件で赤道線方向
5 の回折強度を測定した。

X 線源 : C u - K α 線 (N i フィルター)

出力 : 4 0 k V \times 2 0 m A

スリット : 2 m m ϕ - 1 $^{\circ}$ - 1 $^{\circ}$

検出器 : シンチレーションカウンター

10 計数記録装置 : 理学電機社製 R A D - C 型

ステップスキャン : 0 . 0 5 $^{\circ}$ ステップ

積算時間 : 2 秒

(2 0 0) 面方向結晶サイズ L は下記 Scherrer の式を用いて計算した。

$$L = K \lambda / (\beta_0 \cos \theta_B)$$

15 L : 結晶サイズ (n m)

K : 定数 = 1 . 0

λ : X 線の波長 = 0 . 1 5 4 1 8 n m

θ_B : ブラッグ角

$$\beta_0 = (\beta_E^2 - \beta_I^2)^{1/2}$$

20 β_E : 見かけの半値幅 (測定値)

β_I : 装置定数 = 1 . 0 4 6 $\times 10^{-2}$ r a d .

P. 結晶配向度

(2 0 0) 面方向結晶配向度は下記のようにして求めた。

上記の結晶サイズの測定と同じ装置を用い、(2 0 0) 面に対応する
25 ピークを円周方向にスキャンして得られる強度分布の半値幅から下記式
により計算した。

$$\text{結晶配向度} (\pi) = (180 - H) / 180$$

H : 半値幅 (d e g .)

測定範囲 : 0 \sim 1 8 0 $^{\circ}$

ステップスキャン : 0.5° ステップ

積算時間 : 2 秒

Q. Rouland法による結晶化度 (x)

< 試料調整 >

- 5 試料をカミソリで裁断後、凍結粉碎にて微粉化した。これをアルミ製試料ホルダー (20mm×18mm×1.5mm) に充填し、測定に供した。

< 測定装置 >

X線発生装置 : 理学電機 (株) 社製 RU-200 (回転対陰極型)

X線源 : CuK α 線 (グラファイト湾曲結晶モノクロメータ使用)

10 出力 : 50kV 200mA

ゴニオメータ : 理学電機 (株) 社製 2155D型

スリット : 1° -0.15mm-1° -0.45mm

検出器 : シンチレーションカウンター

計数記録装置 : 理学電機 (株) 社製 RAD-B型

15 2 θ / θ : 連続スキャン

測定範囲 : 2 θ =5~145°

サンプリング : 0.02°

スキャン速度 : 2° / min

< 解析 >

- 20 結晶化度はRuland法により解析を行った。結晶化度 (x) は下式で計算した。

$$x = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \cdot \frac{\int_0^\infty s^2 \bar{f}^2 ds}{\int_0^\infty s^2 \bar{f}^2 D ds}$$

$$D = \exp(-ks^2)$$

25 s : 波数 (=2sin θ / λ)

λ : X線の波長 (Cu : 1.5418Å)

$I(s)$: 試料からの干渉性 X 線散乱強度

$I_c(s)$: 結晶からの干渉性 X 線散乱強度

$\overline{f^2}$: 二乗平均原子散乱因子

5

解析には、測定データに偏光因子、吸収因子、空気散乱補正を施した補正データを用いた。その後コンプトン散乱の除去、アモルファス曲線の分離を行い、結晶回折ピークと非晶散乱の強度比から結晶化度を評価した。

10 R. 沸騰水収縮率

サンプルを周長 1 m の検尺機により 10 回巻きのカセとする。そして、総織度の 1 / 10 の荷重をカセに吊した状態で原長 (L_0) を測定する。その後、カセは荷重フリーの状態にして、98℃の沸騰水バスで 15 分間の処理を行い、カセを風乾させた後、原長と同様に総織度の 1 / 10

15 の荷重下で処理後の長さ (L_1) を測定する。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

$$\text{沸騰水収縮率 (\%)} = ((L_0 - L_1) / L_0) \times 100 (\%)$$

S. 140℃乾熱収縮率

サンプルに 10 cm 幅でマーキングを行い、荷重フリーの状態で 140℃のオーブンで、15 分間処理を行い、マーキング間の長さ (L_2) を測定する。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

$$140^\circ\text{C 乾熱収縮率 (\%)} = ((L_0 - L_2) / L_0) \times 100 (\%)$$

T. 吸湿率 (ΔMR)

サンプルを秤量瓶に 1 ~ 2 g 程度はかり取り、110℃に 2 時間保ち乾燥させ重量を測定し (W_0)、次に対象物質を 20℃、相対湿度 65% に 24 時間保持した後重量を測定する (W_{65})。そして、これを 30℃、相対湿度 90% に 24 時間保持した後重量を測定する (W_{90})。そして、以下の式にしたがい、吸湿率 ΔMR を計算する。

$$MR_{65} = [(W_{65} - W_0) / W_0] \times 100 \% \dots\dots$$

(1)

$$MR90 = [(W90 - W0) / W0] \times 100\% \dots\dots$$

(2)

$$\Delta MR = MR90 - MR65 \dots\dots\dots$$

5 (3)

U. 可逆的水膨潤性および糸長手方向の膨潤率

サンプル繊維を60℃で4時間乾燥した後、原長(L3)を測定する。そしてこの繊維を25℃の水に10分間浸漬した後、水から取り出し素早く処理後長(L4)を測定する。さらにこの繊維を60℃で4時間乾燥後、乾燥後長(L5)を測定する。そして、乾燥/水浸漬の3回繰り返し、3回目の糸長手方向の膨潤率が1回目の糸長手方向の膨潤率に対して50%以上であれば可逆的水膨潤性を有しているとした。糸長手方向の膨潤率は以下のようにして計算した。なお、繊維の長さは、繊維の2カ所に色つきの糸を結びその間の距離を測定した。この距離は約10

15 0mmとなるようにした。

$$\text{糸長手方向の膨潤率}(\%) = ((L4 - L3) / L3) \times 100(\%)$$

V. 捲縮数:

繊維サンプル50mmをサンプリングし、これの捲縮の山の数を数え、25mmあたりの山数を求めて、該値に1/2を掛けたものを捲縮数とした。

20

W. 色調(b*値):

色調計MINOLTA SPECTROPHOTOMETER CM-3700dを用いて、サンプルのb*を測定した。このとき、光源としてはD₆₅(色温度6504K)を用い、10°視野で測定を行った。

25 実施例1

熔融粘度53 Pa·s (262℃、剪断速度121.6 sec⁻¹)、融点220℃のアミン末端を酢酸で封鎖しアミン末端基量を5.0×10⁻⁵ mol当量/gとしたN6(20重量%)と熔融粘度310 Pa·s (262℃、剪断速度121.6 sec⁻¹)、融点225℃のイソフ

タル酸を 8 m o l %、ビスフェノール A を 4 m o l % 共重合した融点 225℃の共重合 P E T (80 重量%) を 2 軸押し出し混練機で 260℃で混練して b^* 値 = 4 のポリマーアロイチップを得た。なお、この共重合 P E T の 262℃、 1216 s e c^{-1} での熔融粘度は $180 \text{ P a} \cdot \text{s}$

5 であった。このときの混練条件は以下のとおりであった。

スクリー型式 同方向完全噛合型 2 条ネジ

スクリー 直径 37 mm、有効長さ 1670 mm、 $L/D =$

45.1

混練部長さはスクリー有効長さの 28%

10 混練部はスクリー有効長さの $1/3$ より吐出側に位置させた。

途中 3 個所のバックフロー部有り

ポリマー供給 N6 と共重合 P E T を別々に計量し、別々に混練機に供給した。

15 温度 260℃

ベント 2 個所

次に、このポリマーアロイチップを第 12 図に示す紡糸機を用いて紡糸し、ポリマーアロイ繊維を得た。ポリマーアロイチップをホッパー 1 から、275℃の熔融部 2 で熔融し、紡糸温度 280℃の紡糸パック 4
20 を含むスピンプロック 3 に導いた。そして、限界濾過径 $15 \mu\text{m}$ の金属不織布でポリマーアロイ溶融体を濾過した後、口金面温度 262℃とした口金 5 から熔融紡糸した。この時、口金 5 としては第 13 図に示すように吐出孔上部に直径 0.3 mm の計量部 12 を備えた、吐出孔径 14 が 0.7 mm、吐出孔長 13 が 1.75 mm のものを用いた。そして、
25 この時の単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 0.058 MPa (ポリマーアロイの粘度は $140 \text{ P a} \cdot \text{s}$ 、262℃、剪断速度 416 s e c^{-1}) と充分低いものであった。さらに、口金下面から冷却開始点 (チムニー 6 の上端部) までの距離は 9 cm であった。吐出された糸条 7 は 20℃の冷却風で 1

mにわたって冷却固化され、口金5から1.8m下方に設置した給油ガイド8で給油された後、非加熱の第1引き取りローラー9および第2引き取りローラー10を介して900m/分で巻き取り速度で巻き取られ、6kg巻きの未延伸糸パッケージ11を得た。この時の紡糸性は良好であり、1tの紡糸をする間での糸切れは1回であった。そして、ポリマーアロイ繊維の未延伸糸を、第14図に示す延伸装置によって、延伸熱処理した。未延伸糸15を、フィードローラー16によって供給し、第1ホットローラー17、第2ホットローラー18、第3ローラー19によって延伸熱処理し、延伸糸20を得た。この時、第1ホットローラー17の温度を90℃、第2ホットローラー18の温度を130℃とした。第1ホットローラー17と第2ホットローラー18間の延伸倍率を3.2倍とした。得られたポリマーアロイ繊維は120dtex、36フィラメント、強度4.0cN/dtex、伸度35%、U%=1.7%、沸騰水収縮率11%の優れた特性を示した。また、得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、共重合PET（薄い部分）が海、N6（濃い部分）が島の海島構造を示し（第2図）、N6島ドメインの数平均による直径は53nmであり、N6がナノサイズで均一に分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて丸編みを作製し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比1:100）で2時間浸漬することでポリマーアロイ繊維中の共重合PETの99%以上を加水分解除去した。この結果得られた、N6単独糸からなる丸編みは、海成分である共重合PETが除去されたにもかかわらず、マクロに見るとあたかも長繊維のように連続しており、丸編み形状を保っていた。そして、この丸編みは通常のN6繊維からなる丸編みとは全く異なり、ナイロン特有の「ヌメリ感」が無く、逆に絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有する物であった。

このN6単独糸からなる丸編みから糸を引きだし、まず光学顕微鏡で繊維側面観察を行ったところ、アルカリ処理前の繊維に比べ繊維径が約

2 / 3 程度になっており、海ポリマーを除去することによって繊維半径方向に収縮が起こっていることが分かった（第4図）。次に、これの繊維側面をSEMにより観察したところ、この糸は1本の糸ではなく無数のナノファイバーが凝集しながら繋がった紡績糸形状のナノファイバー集合体であることが分かった（第3図）。また、このN6ナノファイバー集合体のナノファイバー同士の間隔は数nm～数100nm程度であり、ナノファイバー間に極めて微小な空隙が存在していた。さらにこれの繊維横断面をTEMによって観察した結果を第1図に示すが、このN6ナノファイバーは単繊維直径が数十nm程度であることがわかった。

5 10 15 20 25

そして、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は56nm（ 3×10^{-5} d t e x.）と従来にない細さであった。また、単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x（単繊維直径で1～105nm相当）の単繊維の織度比率は99%であった。特に単繊維直径で55～84nmの間に入る単繊維の織度比率は71%であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。TEM写真から解析したナノファイバーの単繊維直径および単繊維織度のヒストグラムを第5、6図に示す。この時、単繊維直径で10nm刻みで本数（頻度）および織度比率を数えた。単繊維直径で10nm刻みとは、例えば単繊維直径55～64nmのものは単繊維直径60nm、また単繊維直径75～84nmのものは単繊維直径80nmとして数えたことを意味している。

また、このN6単独からなる丸編みの吸湿率（ $\Delta M R$ ）を測定したところ、6%と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。さらに、このN6ナノファイバー集合体からなる糸を丸編みから抜き出し、種々の物性を測定した。これの水に対する糸長手方向の膨潤性を調べたところ、可逆的に吸水膨潤／乾燥収縮を繰り返した（第11図）。糸長手方向の吸水膨潤率は7%と、通常のN6繊維の3%に比べはるかに高い値であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸の力学特性を測定したところ、強度2.0cN/d t e x、伸度50%であった。さらに140℃乾熱収縮率は3%であった。また、これの広角X線回折写真から配

向結晶化していることがわかった。また、結晶配向度は0.85と充分高い値を示した。ただし、丸編みから抜き出したナノファイバー集合体は糸全体としてクリンプがかかっているためこれによる配向乱れも足され、実際の結晶配向度は測定された結晶配向度よりも高いと考えられる。

- 5 Rouland法による結晶化度は55%と、通常のN6繊維の場合より少し高い値を示した。

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

10 実施例 2

- N6を熔融粘度 $212 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、剪断速度 121.6 sec^{-1})、融点 220°C のアミン末端を酢酸で封鎖しアミン末端基量を $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol当量/g}$ としたN6 (20重量%)とした以外は、実施例1と同様に2軸押出混練機を用い b^* 値=4のポリマーアロイチップを得た。そして、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 0.071 MPa (ポリマーアロイの粘度は $170 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 262°C 、剪断速度 416 sec^{-1})とした以外は実施例1と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、1tの紡糸をする間で糸切れは1回であった。そして、ポリマーアロイ未延伸糸を延伸倍率を3.0倍とした以外は実施例1と同様に延伸し、 128 d tex 、36フィラメント、強度 4.1 cN/d tex 、伸度37%、 $U\%=1.2\%$ 、沸騰水収縮率1.5%の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合成分が海、N6が島の海島構造を示し、N6島ドメインの数平均による直径は 40 nm であり、N6がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれら

のナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は43 nm (2×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単繊維織度ばらつきも非常に小さいものであった。

- 5 また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 ($\Delta M R$) は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.2 c N / d t e x、伸度50%であった。さらに140℃乾熱での収縮率は3%であった。

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維
10 では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

実施例3

- N6を熔融粘度500 Pa · s (262℃、剪断速度121.6 s e c⁻¹)、融点220℃のN6 (20重量%) とした以外は実施例2と同様に熔融紡糸を行った。その後、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力を0.083 MP a (ポリマーアロイの粘度は200 Pa · s、262℃、416 s e c⁻¹) とした以外は実施例1と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、1 t の紡糸をする間で糸切れは1回であった。そして、これをやはり実施例2と
20 同様に延伸および熱処理して128 d t e x、36フィラメント、強度4.5 c N / d t e x、伸度37%、U% = 1.9%、沸騰水収縮率12%の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、N6島ドメインの数平均による直径は60 nmであり、N6がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、

ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 65 nm ($4 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は 6%、糸長手方向の吸水膨潤率は 7% であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.4 cN/d t e x 、伸度 50% であった。さらに 140°C 乾熱での収縮率は 3% であった。

さらに、この丸編みにバフイングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

実施例 4

N6 をブレンド比をポリマーアロイ全体に対し 50 重量% とした以外は、実施例 3 と同様に熔融紡糸を行った。その後、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力を 0.042 MPa とした以外は実施例 3 と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、1 t の紡糸をする間で糸切れは 1 回であった。そして、これをやはり実施例 3 と同様に延伸および熱処理して 128 d t e x 、36 フィラメント、強度 4.3 cN/d t e x 、伸度 37%、 $U\% = 2.5\%$ 、沸騰水収縮率 1.3% の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。

得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、N6 島ドメインの数平均による直径は 80 nm であり、N6 がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 84 nm ($6 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.6 cN/dtex、伸度50%であった。

比較例1

5 溶解粘度180 Pa·s (290℃、剪断速度121.6 sec⁻¹)、
融点255℃のPETを島成分に、溶解粘度100 Pa·s (290℃、
剪断速度121.6 sec⁻¹)、ビカット軟化温度107℃のポリスチ
レン(P S)を海成分に用いて、特開昭53-106872号公報の実
施例1記載のように方法に従って海島複合糸を得た。そして、これをや
10 はり特開昭53-106872号公報の実施例記載のように方法に従っ
てトリクロロエチレン処理によりP Sを99%以上除去して超極細糸を
得た。この繊維横断面をTEM観察したところ、超極細糸の単繊維直
径は2.0 μm (0.04 dtex)と大きいものであった。

比較例2

15 溶解粘度50 Pa·s (280℃、121.6 sec⁻¹)、融点22
0℃のN6と溶解粘度210 Pa·s (280℃、121.6 sec⁻¹)、
融点255℃のPETをN6ブレンド比を20重量%となるようにチッ
ップブレンドした後、290℃で溶解し、紡糸温度を296℃、口金面温
度280℃とし、口金孔数36、吐出孔径0.30 mm、吐出孔長. 5
0 mmのずん胴口金を用いた以外は、実施例1と同様に溶解紡糸を行い、
20 紡糸速度1000 m/分で未延伸糸を巻き取った。単純なチップブレン
ドであり、ポリマー同士の融点差も大きいため、N6とPETのブレン
ド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性
にも乏しく、安定して糸を巻き取ることではできなかったが、少量の未延伸
糸を得て、第1ホットローラー17の温度を85℃、延伸倍率3倍とし
25 て実施例1と同様に延伸を行い、1.00 dtex、36フィラメントの
延伸糸を得た。

この糸を用いて実施例1と同様に丸編みとなし、やはりアルカリ処理
によりPET成分を99%以上除去した。得られた丸編みからN6単独
糸を引き出し、TEMにより繊維横断面観察を行ったところ、単繊維直

径が $400\text{ nm} \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ (単繊維繊度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}\text{ d tex}$) の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、これの数平均による単繊維繊度は $9 \times 10^{-3}\text{ d tex}$ (単繊維直径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$) と大きいものであった。さらに N6 超極細糸の単繊維繊度ばらつきも大きいものであった。

比較例 3

溶融粘度 $395\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N6 と溶融粘度 $56\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 105°C の PE とを N6 ブレンド比を 65 重量% となるようにチップブレンドした後、第 15 図に示す装置を用い、1 軸押出混練機 21 の温度を 260°C として溶融した後、口金孔数 12、吐出孔径 0.30 mm 、吐出孔長 50 mm のずん胴口金を用いた以外は実施例 1 と同様に溶融紡糸を行った。N6 と PE のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、実施例 1 と同様に延伸および熱処理を行い、 82 d tex 、12 フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は 2.0 倍とした。

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、 85°C のトルエンにより 1 時間以上 PE を溶出処理し PE の 99% 以上を除去した。得られた丸編みから N6 単独糸を引き出し、TEM により繊維横断面観察を行ったところ、単繊維直径が $500\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ (単繊維繊度 $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}\text{ d tex}$) の超極細糸が生成していることを確認した。これの数平均による単繊維繊度は $9 \times 10^{-3}\text{ d tex}$ (単繊維直径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$) と大きいものであった。さらに N6 超極細糸の単繊維繊度ばらつきも大きいものであった。

比較例 4

溶融粘度 $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N6 と溶融粘度 $145\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 105°C の PE とを N6 ブレンド比を 20 重量% となるよう

それぞれのポリマーを計量しながら 2 軸押し出し混練機に導く第 17 図の装置を用い、比較例 3 と同様に熔融紡糸を行った。ただし、N 6 と P E のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、

- 5 安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、実施例 1 と同様に延伸および熱処理を行い、82 d t e x、12 フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は 2.0 倍とした。

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、85℃のトルエンにより 1 時間以上 P E を溶出処理し P E の 99% 以上を除去した。得られた丸編みから N 6 単独糸を引き出し、T E M により繊維横断面観察を行ったところ、単繊維直径が 100 nm ~ 1 μ m (単繊維繊維度 9×10^{-5} ~ 9×10^{-3} d t e x) の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、これの数平均による単繊維繊維度は 1×10^{-3} d t e x (単繊維直径 384 nm) と大きいものであった。さらに、これは超極細糸の単繊維繊維度ばらつきも大きいものであった (第 7、8 図)。

比較例 5

特公昭 60-28922 号公報第 11 図記載の紡糸パックおよび口金を用いて、該公報比較例 1 記載の P S および P E T を用い、該公報比較例 1 に記載の方法に従って海島複合糸を得た。この時、海島複合糸の島成分は P S と P E T の 2 : 1 (重量比) のブレンドポリマー、海成分として P S を用いた。海島複合比は重量比で 1 : 1 であった。具体的には該公報第 11 図において A 成分を P E T、B および C 成分を P S とした。そして、これをやはり該公報比較例 1 と同様にトリクロロエチレン処理して P S を 99% 以上除去して超極細糸を得た。この繊維横断面を観察したところ、最小で単繊維直径 100 nm 程度の単繊維もごく微量存在したが、P S 中への P E T の分散が悪いため、これの数平均による単繊維繊維度は 9×10^{-4} d t e x (単繊維直径 326 nm) と大きいものであり、超極細糸の単繊維繊維度ばらつきも大きなものであった (第 9、10 図)。

表 1

	島ポリマー			海ポリマー			吐出孔 剪断応力 (MPa)
	ポリマー	溶融粘度 (Pa・s)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (Pa・s)	比 (wt%)	
実施例 1	N 6	53	20	共重合 PET	310	80	0.058
実施例 2	N 6	212	20	共重合 PET	310	80	0.071
実施例 3	N 6	500	20	共重合 PET	310	80	0.083
実施例 4	N 6	500	50	共重合 PET	310	50	0.042
比較例 1	P E T	180	96	P S	100	4	—
比較例 2	N 6	50	20	P E T	210	80	0.41
比較例 3	N 6	395	65	P E	56	35	0.64
比較例 4	N 6	150	20	P E	145	80	0.40
比較例 5	PS/PET	—	50	P S	—	50	—

表 2

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U % (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例 1	53	100	45～74nm : 72%	4.0	1.7
実施例 2	40	100	35～64nm : 75%	4.1	1.2
実施例 3	60	99	55～84nm : 70%	4.5	1.9
実施例 4	80	85	65～94nm : 66%	4.3	2.5
比較例 1	2000	0	—	—	—
比較例 2	1000	0	974～1005nm : 10%	—	23.5
比較例 3	1000	0	974～1005nm : 10%	—	22.7
比較例 4	374	0	395～424nm : 10%	—	20.3
比較例 5	316	0	395～424nm : 10%	—	17.3

面積比率：島ドメイン直径が 1 ～ 1 0 0 n m の範囲の面積比率

範囲：直径差 3 0 n m の間の面積比率

5

表 3

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		ナノファイバー 強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例 1	56	3×10^{-5}	99	55～84nm : 71%	2.0
実施例 2	43	2×10^{-5}	100	45～74nm : 75%	2.2
実施例 3	65	4×10^{-5}	98	65～94nm : 70%	2.4
実施例 4	84	6×10^{-5}	78	75～104nm : 64%	2.6
比較例 1	2000	4×10^{-2}	0	—	—
比較例 2	1000	9×10^{-3}	0	974～1005nm : 10%	—
比較例 3	1000	9×10^{-3}	0	974～1005nm : 10%	—
比較例 4	384	1×10^{-3}	0	395～424nm : 10%	—
比較例 5	326	9×10^{-4}	0	395～424nm : 10%	—

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲の繊度比率

範囲：直径差 3 0 n m の間の繊度比率

実施例 5

実施例 1 で用いた N 6 と共重合 P E T を第 1 6 図に示す装置を用いて別々に 2 7 0 ° C で熔融した後、ポリマー融液を紡糸温度 2 8 0 ° C のスピ
ンブロック 3 に導いた。そして、紡糸パック 4 内に装着した静止混練器
5 2 2 (東レエンジニアリング社製 “ハイミキサー”) を用いて 2 種のポリ
マーを 1 0 4 万分割して充分混合した後、実施例 1 同様に熔融紡糸を
行った。この時のポリマーのブレンド比は N 6 が 2 0 重量 % 、共重合 P
E T が 8 0 重量 % であり、口金での剪断応力は 0 . 0 6 0 M P a であつた。
紡糸性は良好であり、1 t の紡糸をする間で糸切れは 1 回であつた。

10 この未延伸糸にやはり実施例 1 と同様に延伸および熱処理を施した。得
られたポリマーアロイ繊維は 1 2 0 d t e x 、 3 6 フィラメント、強度
3 . 9 c N / d t e x 、伸度 3 8 % 、 U % = 1 . 7 % 、沸騰水収縮率 1
1 % の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面を T E M
で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 P E T が海、N 6 が島の海島
15 構造を示し、N 6 島ドメインの数平均による直径は 5 2 n m であり、N
6 がナノサイズで均一に分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカ
リ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれら
のナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、
20 ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 5 4 n m (3×10^{-5} d t
e x) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいも
のであつた。

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 ($\Delta M R$)
は 5 % 、糸長手方向の吸水膨潤率は 7 % であつた。また、この N 6 ナノ
25 ファイバー集合体からなる糸は、強度 2 . 0 c N / d t e x 、伸度 5 0 %
であつた。さらに 1 4 0 ° C 乾熱での収縮率は 3 % であつた。

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維
では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみ
ずしい優れた風合いを示した。

実施例 6

実施例 4 で用いた N 6 と共重合 P E T を用い、N 6 と共重合 P E T のブレンド比を 8 0 重量 % / 2 0 重量 % とした以外は、実施例 1 と同様に溶融混練を行いマスターペレットを作製した。第 1 7 図に示す装置を用いて、このマスターペレットと溶融混練に用いた N 6 バージンペレットを別々のホッパー 1 に仕込み、計量部 2 4 でそれぞれ独立に計量してブレンド槽 2 5 (容量 7 k g) に供給した。このとき、マスターペレットと N 6 バージンペレットのブレンド比は重量で 1 : 1 とし、ブレンド槽壁面へのペレット付着を防止するため静電防止剤 (三洋化成工業 (株) 社製 エマルミン (登録商標) 4 0) を 2 0 p p m を含有させた。そして、このブレンド槽でペレット同士が攪拌された後、二軸押出混練機 2 3 に供給され、溶融混練され N 6 の含有率が 4 0 重量 % のポリマーアロイとされた。このとき、混練部長さをスクリュウ有効長さの 3 3 %、混練温度は 2 7 0 °C とした。その後、ポリマー融液を紡糸温度を 2 8 0 °C のスピニングブロック 3 に導いた。そして、実施例 4 同様に溶融紡糸を行った。この未延伸糸にやはり実施例 4 同様に延伸および熱処理を施した。得られたポリマーアロイ繊維は 1 2 0 d t e x、3 6 フィラメント、強度 3 . 0 c N / d t e x、伸度 3 0 %、U % = 3 . 7 % の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察したところ、実施例 1 同様、共重合 P E T が海、N 6 が島の海島構造を示し、N 6 島ドメインの数平均による直径は 1 1 0 n m であり、ややナノファイバーの単繊維織度が太く、ばらつきも大きいものであった。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 4 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 1 2 0 n m (1.3×10^{-4} d t e x) と実施例 4 に比べると単繊維織度が太く、単繊維織度ばらつきも大きいものであった。

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 ($\Delta M R$)

は 5 %、糸長手方向の吸水膨潤率は 7 % であった。また、この N 6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 1.2 cN/dtex、伸度 50 % であった。さらに 140 °C 乾熱での収縮率は 3 % であった。

5 表 4

	島ポリマー			海ポリマー			混練 順序	吐出孔 剪断応力 (MPa)
	ポリマ ー	溶融粘 度 (Pa・s)	比 (wt%)	ポリマ ー	溶融粘 度 (Pa・s)	比 (wt%)		
実施例 5	N 6	53	20	共重合 PET	310	80	紡糸 ハック 内	0.060
実施例 6	N 6	500	40	共重合 PET	310	60	紡糸 ハック 前	0.20

表 5

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U % (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例 5	52	100	45~74nm : 72%	3.9	1.7
実施例 6	110	60*	95~124nm : 50%	3.0	3.7

面積比率：島ドメイン直径が 1 ~ 100 nm の範囲の面積比率

*：島ドメイン直径が 1 ~ 150 nm の範囲の面積比率

範囲：直径差 30 nm の間の面積比率

表 6

	ナノファイバ-数平均		ナノファイバ-ばらつき		ナノファイバ-強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊維度 (dtex)	繊維度比率 (%)	範囲 直径範囲: 繊維度比率	
実施例 5	54	3×10^{-5}	99	55~84nm : 72%	2.0
実施例 6	120	1.3×10^{-4}	95*	105~134nm : 50%	1.2

繊維度比率：単糸繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊維度比率

*：単糸繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊維度比率

範囲：直径差 30 nm の間の繊維度比率

実施例 7

共重合 PET を熱水可溶性ポリマーである第一工業製薬株式会社製
 “パオゲン（登録商標）PP-15”（熔融粘度 350 Pa・s、262℃、 121.6 sec^{-1} 、融点 55℃）に代え、紡糸速度を 5000 m/分とした以外は実施例 5 と同様に静止混練器を用いて紡糸パック内で混練および熔融紡糸を行った。なお、この“パオゲン（登録商標）PP-15”の 262℃、 121.6 sec^{-1} での熔融粘度は 180 Pa・s であった。得られたポリマーアロイ繊維は 70 dtex、12 フィラメント、強度 3.8 cN/dtex、伸度 50%、 $U\% = 1.7\%$ の優れた特性を示した。このポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、共重合 PET が海、N6 が島の海島構造を示し、N6 島ドメインの数平均による直径は 53 nm であり、N6 がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバ-集合体を得た。さらにこれらのナノファイバ-の単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバ-の数平均による単繊維直径は 56 nm (3×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は 6 %、糸長手方向の吸水膨潤率は 7 % であった。また、この N 6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.0 cN/dtex 、伸度 60 % であった。

- 5 さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

実施例 8

10 N 6 の代わりに熔融粘度 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (280°C 、 121.6 sec
 c^{-1})、融点 250°C の N 6 6 を用い、共重合 PET の代わりに実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを用い、第 16 図に示した装置を用いて、N 6 6 側は 270°C 、熱水可溶性ポリマー側は 80°C で熔融した後、ポリマー融液を紡糸温度を 280°C のスピンプロック 3 に導いた。そして、実施例 5 同様に熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は N
15 6 6 が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 とした。この時の紡糸速度は 5000 m/分 とした。そして、 70 dtex 、12 フィラメント、強度 4.5 cN/dtex 、伸度 45 % のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、N 6 6
20 が島の海島構造を示し、N 6 6 島ドメインの数平均による直径は 58 nm であり、N 6 6 がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

25 ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 62 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR)

は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN66ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.5 cN/dtex 、伸度60%であった。

さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

実施例9

N66の代わりに熔融粘度 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、 $121.6 \text{ s} \cdot \text{e}^{-1}$)、融点 235°C の共重合PET (PEG1000を8重量%、イソフタル酸を7mol%共重合)を用いた以外は実施例8同様に共重合PETと熱水可溶性ポリマーを混練し、熔融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は共重合PETが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 、紡糸速度は 6000 m/分 とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 0.11 MPa と充分低いものであった。そして、 6.0 dtex 、36フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度55%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、共重合PETが島の海島構造を示し、共重合PET島ドメインの数平均による直径は 52 nm であり、共重合PETがナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に丸編み作製後、 100°C の熱水で熱水可溶性ポリマーを溶出することにより、絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有するナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。そして、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 54 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$)と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は2%であった。また、この共重合PETナノファイバー集合体からな

る糸は、強度 2.0 cN/dtex 、伸度 70% であった。

実施例 10

共重合 PET の代わりに溶融粘度 $190 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (280°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 255°C の PET を用いた以外は実施例 9 と同様に
5 混練および溶融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は PET が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、PET の溶融温度は 285°C 、熱水可溶性ポリマーの溶融温度は 80°C 、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 0.12 MPa と充分低いものであった。そして、 60 dtex 、 3
10 6 フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PET が島の海島構造を示し、PET 島ドメインの数平均による直径は 62 nm であり、PET がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

15 ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 9 と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は 65 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例 11

20 共重合 PET の代わりに溶融粘度 $120 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 225°C の PBT を用いた以外は実施例 9 と同様に混練および溶融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は PBT が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、PBT の溶融温度は 255°C 、熱水可溶性ポリマーの溶融温度は 80°C 、紡糸温度は 265°C 、
25 単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 0.12 MPa と充分低いものであった。そして、 60 dtex 、 36 フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度 45% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PBT が島の

海島構造を示し、PBT島ドメインの数平均による直径は62nmであり、PBTがナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は65nm (4×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例12

共重合PETの代わりに熔融粘度220Pa·s (262℃、121.6 sec⁻¹)、融点225℃のPTTを用いた以外は実施例9と同様に混練および熔融紡糸を行った。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は0.13MPaと充分低いものであった。そして、60d t e x、36フィラメント、強度3.0cN/d t e x、伸度45%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PTTが島の海島構造を示し、PTT島ドメインの数平均による直径は62nmであり、PTTがナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は65nm (4×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例13

共重合PETの代わりに熔融粘度350Pa·s (220℃、121.6 sec⁻¹)、融点170℃のPLAを用いた以外は実施例9と同様に混練および熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比はPLAが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、紡糸温度235℃、口金面温度220℃、単孔あたりの吐出量は1.0g/分とした。そして、60d t e x、36フィラメント、強度2.5cN/d t e x、伸度35%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の

横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PLAが島の海島構造を示し、PLA島ドメインの数平均による直径は48nmであり、PLAがナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

- 5 ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は50nm (2×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

10 表 7

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	溶融粘度 (Pa·s)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (Pa·s)	比 (wt%)	
実施例 7	N 6	53	20	熱水可溶性 ポリマー	350	80	紡糸バック 内
実施例 8	N 6 6	100	20	熱水可溶性 ポリマー	220	80	紡糸バック 内
実施例 9	共重合PET	300	20	熱水可溶性 ポリマー	350	80	紡糸バック 内
実施例 10	P E T	190	20	熱水可溶性 ポリマー	220	80	紡糸バック 内
実施例 11	P B T	120	20	熱水可溶性 ポリマー	350	80	紡糸バック 内
実施例 12	P T T	220	20	熱水可溶性 ポリマー	350	80	紡糸バック 内
実施例 13	P L A	350	20	熱水可溶性 ポリマー	600	80	紡糸バック 内

表 8

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U % (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例 7	53	100	45~74nm : 72%	3.8	1.7
実施例 8	58	100	55~84nm : 70%	4.5	1.7
実施例 9	52	100	45~74nm : 72%	3.0	1.6
実施例10	62	97	55~84nm : 65%	3.0	2.3
実施例11	62	98	55~84nm : 68%	3.0	2.0
実施例12	62	98	55~84nm : 65%	3.0	2.0
実施例13	48	100	45~74nm : 75%	2.5	1.2

面積比率：島ドメイン直径が1~100nmの範囲の面積比率

範囲：直径差30nmの間の面積比率

5

表 9

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		ナノファイバー 強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例 7	56	3×10^{-5}	99	55~84nm : 72%	2.0
実施例 8	62	3×10^{-5}	98	55~84nm : 68%	2.5
実施例 9	54	3×10^{-5}	99	55~84nm : 71%	2.0
実施例10	65	5×10^{-5}	98	55~84nm : 65%	2.0
実施例11	65	4×10^{-5}	98	55~84nm : 65%	2.0
実施例12	65	4×10^{-5}	98	55~84nm : 65%	2.0
実施例13	50	2×10^{-4}	100	45~74nm : 72%	1.9

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtexの範囲の繊度比率

範囲：直径差30nmの間の繊度比率

10

実施例 14

N66の代わりに熔融粘度 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、熱変形温度 140°C のポリカーボネート (PC) を用いた以外は実施例 8 と同様に混練および熔融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比は PC が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 とした。そして、 70 d tex 、36 フィラメント、強度 2.2 cN/d tex 、伸度 35% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PC が島の海島構造を示し、PC 島ドメインの数平均による直径は 85 nm であり、PC がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 と同様丸編みを作製後、これを 40°C の温水で 10 時間処理し、熱水可溶性ポリマーを 99% 以上溶出することにより、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は 88 nm ($8 \times 10^{-5} \text{ d tex}$) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例 15

N6 と PET の代わりに熔融粘度 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C ポリメチルペンテン (PMP) と熔融粘度 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、ビカット軟化温度 105°C の PS を用い、紡糸速度 1500 m/分 にした以外は実施例 8 と同様に混練および熔融紡糸を行った。その後、延伸倍率を 1.5 倍として実施例 1 と同様に延伸、熱処理した。この時のポリマーのブレンド比は PMP が 20 重量%、PS が 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分 とした。そして、 77 d tex 、36 フィラメント、強度 3.0 cN/d tex 、伸度 40% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、PS が海、P

M P が島の海島構造を示し、P M P 島ドメインの数平均による直径は 70 nm であり、P M P がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に丸編み作製後、40℃の濃塩酸で P S を脆化させた後、メチルエチルケトンで P S を除去し、P M P ナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は 73 nm (5×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

10 実施例 1 6

P M P と P S の代わりに、溶融粘度 300 Pa · s (220℃、121.6 sec⁻¹)、融点 162℃の P P と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを用いた以外は実施例 1 5 同様に混練、溶融紡糸、延伸および熱処理を行った。この時のポリマーのブレンド比は P P が 20 重量%、
15 熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、紡糸温度 235℃、口金面温度 220℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g / 分とした。そして、77 d t e x、36 フィラメント、強度 2.5 c N / d t e x、伸度 50% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、P P が島の海島構造を示し、P P 島ドメインの数平均による直径は 48 nm であり、P P がナノ
20 サイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 9 と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は 50 nm (2×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、
25 単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例 1 7

P M P と P S の代わりに、溶融粘度 200 Pa · s (300℃、121.6 sec⁻¹)、融点 280℃のポリフェニレンスルフィド (P P S) と溶融粘度 200 Pa · s (300℃、121.6 sec⁻¹) の N 6 を

用いた以外は実施例 15 同様に混練、溶融紡糸、延伸および熱処理を行った。この時のポリマーのブレンド比は P P S が 20 重量%、N 6 が 80 重量%、P P S の溶融温度は 320℃、N 6 の溶融温度は 270℃、紡糸温度 320℃、口金面温度 300℃、単孔あたりの吐出量は 1.0 g/分とした。そして、77 d t e x、36 フィラメント、強度 5.2 c N / d t e x、伸度 50% のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を T E M で観察したところ、N 6 が海、P P S が島の海島構造を示し、P P S 島ドメインの数平均による直径は 65 nm であり、P P S がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例 1 同様に丸編み作製後、ギ酸により N 6 を溶出することにより、P P S ナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による単繊維直径は 68 nm (5×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

表 10

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	溶融粘度 (Pa・s)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (Pa・s)	比 (wt%)	
実施例14	P C	300	20	熱水可溶性ポリマー	350	80	紡糸ハック内
実施例15	P M P	300	20	P S	300	80	紡糸ハック内
実施例16	P P	300	20	熱水可溶性ポリマー	600	80	紡糸ハック内
実施例17	P P S	200	20	N 6	200	80	紡糸ハック内

表 1 1

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U % (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例14	85	73	75~104nm : 70%	2.2	5.1
実施例15	70	95	65~94nm : 73%	3.0	2.0
実施例16	48	100	45~74nm : 75%	2.5	2.0
実施例17	65	98	55~84nm : 70%	5.2	2.0

面積比率：島ドメイン直径が1~100nmの範囲の面積比率

範囲：直径差30nmの間の面積比率

5

表 1 2

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例14	88	8×10^{-5}	70	85~114nm : 70%	1.5
実施例15	73	5×10^{-5}	94	65~94nm : 72%	1.7
実施例16	50	2×10^{-5}	100	45~74nm : 72%	1.5
実施例17	68	5×10^{-5}	92	65~94nm : 68%	3.0

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtexの範囲の繊度比率

10 範囲：直径差30nmの間の繊度比率

実施例 1 8

15 実施例1~6で作製したポリマーアロイ繊維を用いて平織りを製織した。得られた平織りを、界面活性剤（三洋化成“グランアップ（登録商標）”）および炭酸ナトリウムをそれぞれ濃度2g/リットル含む100℃の熱水中（浴比は1：100）で精練を施した。精練時間は40分とした。そして、140℃で中間セットを施した。その後、10%の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比1：100）でアルカリ処理を9

0 分間施し、海成分である共重合 P E T の 9 9 % 以上を除去した。さらに、これに 1 4 0 °C で最終セットを施した。

このようにして、ナノファイバー集合体からなる織物が得られた。

得られた布帛に常法により染色を施したが、いずれの布帛からも染色
5 斑の無い美しい染色布帛が得られた。ここで得られたナノファイバー集合体からなる織物は、絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有する風合いに優れた物であった。また、 $\Delta M R = 6 \%$ と吸湿性にも優れるため快適衣料に好適なものであった。さらに、この織物にバフイング処理を施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかつた超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合
10 いを示した。

比較例 6

比較例 2 ~ 4 で作製した N 6 ブレンド繊維を用いて実施例 1 8 と同様に平織りを作製した。しかし、紡糸が不安定であったため糸の長手方向
15 の太細斑や毛羽が多いことに起因し、毛羽の多い表面品位の悪い織物しかできなかった。これらに精練を施し、続いて中間セットを施した。そして、比較例 2 の糸を用いたものは実施例 1 8 と同様にアルカリ処理を施した後、最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。一方、比較例 3 および 4 の糸を用いたものには、8 5 °C のトルエンに 6 0 分間
20 浸漬し、P E を 9 9 % 以上溶解除去した。その後、これらに最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。これらの布帛は、染色斑や毛羽の多い品位の悪い物であった。また、風合いとしては従来の極細糸の範疇であり、きしみ感やドライ感はなく、吸湿性も通常の N 6 繊維並み ($\Delta M R = 2 \%$) であった。

実施例 1 9

実施例 4 で作製したポリマーアロイ繊維を用いて高密度織物 (5 枚バックサテン) を製織した。そして、実施例 1 8 に準じ、ナノファイバー集合体からなる目付 1 5 0 g / m² の織物を得た。さらにこれのナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノフ

ファイバーの数平均による単繊維直径は 86 nm ($6 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$) と従来にない細さであった。また、単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の織度比率は 78% であり、特に単繊維直径で $75 \sim 104 \text{ nm}$ の間に入る単繊維織度比率は 64% であり、単繊維織度ばらつきは
5 ごく小さいものであった。この織物は水に浸漬すると特異な粘着性を示すものであった。そして、この織物にバフイングを施して、ワイピングクロスを得た。このワイピングクロスは、従来の極細糸を用いたワイピングクロスよりも拭き取り性が良く、ワイピングクロスとして好適なものであった。また、このワイピングクロスを家庭用洗濯機で洗濯ネット
10 に入れて洗濯および脱水したが、形くずれは発生せず、良好な寸法安定性を示した。

実施例 20

実施例 1 で作製したポリマーアロイ繊維を合糸し、 4 万 d t e x のトウとした後、機械撚縮を施し、撚縮数 $8 \text{ 個} / 25 \text{ mm}$ の撚縮糸を得た。
15 これを繊維長 51 mm にカットし、カードで解繊した後、クロスラップウェーバーでウェーブとした。次に、該ウェーブにニードルパンチを $3000 \text{ 本} / \text{cm}^2$ 施し、目付が $750 \text{ g} / \text{m}^2$ の繊維絡合不織布とした。次に、この不織布に、PP 不織布を支持体として接合させた。この積層不織布にポリビニルアルコールを付与した後、 3% の水酸化ナトリウム
20 水溶液 (60°C 、浴比 $1 : 100$) でアルカリ処理を 2 時間 施し、共重合 PET の 99% 以上を除去した。さらに、該積層不織布に、ポリエーテル系ポリウレタンを主体とする $13 \text{ 重量}\%$ のポリウレタン組成物 (PU と略記) と $87 \text{ 重量}\%$ の N, N'-ジメチルホルムアミド (DMF と略記) からなる液を含浸させ、DMF $40 \text{ 重量}\%$ 水溶液中で PU を凝固
25 させた後、水洗し、N6 ナノファイバー集合体と PU からなる厚さ約 1 mm の繊維構造体を得た。なお、この繊維構造体からナノファイバー集合体を抜き取り、ナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 60 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$) と従来にない細さであった。また、単繊維織度

が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲に入る単繊維の繊維比率は 97% であり、特に単繊維直径で $55 \sim 84 \text{ nm}$ の範囲に入る単繊維の繊維比率は 70% であり、単繊維繊維ばらつきはごく小さいものであった。その後、前記積層不織布から PP 不織布を切り離し、N6 ナノファイバー不織布を得た。N6 ナノファイバー不織布の片面をサンドペーパーでバフイング処理して厚さを 0.8 mm とした後、他面をエメリーバフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。得られた製品は外観が極めて良好で染色斑もなく、力学特性にも問題はなかった。また、従来の超極細糸を用いた人工皮革に比べ、さらに柔らかできめの細かいタッチであった。また、吸湿性にも優れるため、従来の人工皮革では持ち得なかった人肌のようなみずみずしさも併せ持つ優れた風合いであった。

比較例 7

比較例 3 で作製した N6 / PE ブレンド繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 51 mm にカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次に該ウェブにニードルパンチを行い、目付 50.0 g/m^2 の繊維絡合不織布とした。さらに、該繊維絡合不織布に、ポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量% のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量% の N, N' - ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量% 水溶液中で PU を凝固後、水洗し、N6 / PE ブレンド繊維および PU を含む繊維構造体を得た。さらに、この繊維構造体にパークレン処理を行い、N6 超極細糸と PU からなる厚さ約 1 mm の繊維構造体を得た。この繊維構造体の 1 面をサンドペーパーでバフイング処理して厚さを 0.8 mm とした後、他面をエメリーバフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。この風合いは、単なるスエードの模造品であり従来の超極細繊維を用いた人工皮革を超えるものではなかった。

実施例 21

実施例 1 で作製したポリマーアロイ繊維を用いて、実施例 20 と同様の操作により、PU 含有率が 40 重量%の N6 ナノファイバー集合体および PU からなる繊維構造体を得た。なお、このナノファイバー構造体からナノファイバー集合体を抜き取り、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 60 nm (3×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであった。また、単繊維繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲に入る単繊維の繊維度比率は 97% であり、特に単繊維直径で 55 ~ 84 nm の範囲に入る単繊維の繊維度比率は 70% であり、単繊維繊維度ばらつきはごく小さいものであった。この繊維構造体を 2 分割するように切断した後、表面を J I S # 240、# 350、# 500 番のサンドペーパーでバフイングした。さらに、これを隙間が 1.0 mm の表面温度 150℃ の上下 2 本のフッ素加工した加熱ローラーでニップし、 0.7 kg/cm^2 の圧力でプレスした後、表面温度 15℃ の冷却ローラーで急冷し、表面を平滑化した研磨布を得た。そして、この研磨布を以下の方法で評価した結果を表 13 に示すが、従来超極細糸を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が高くまた欠点であるスクラッチ数も少なく、優れた研磨特性を示した。

< 研磨評価 : ハードディスクのテキスチャリング >

被研磨物 : 市販アルミニウム板に Ni-P メッキ後ポリッシュ加工した基板

(平均表面粗さ = 0.28 nm)

研磨条件 : 以下の条件で、該基板をテキスチャー装置に取り付け、研磨を行った。

砥粒 : 平均粒径 0.1 μm ダイヤモンドの遊離砥粒

スラリー

滴下速度 : 4.5 ml / 分

回転数 : 1000 rpm

テープ速度 : 6 cm / 分

研磨条件 : 振幅 1 mm - 横方向振動 300 回 / 分

評価枚数 : 該基板 30 枚 / 水準

< 被研磨物の平均表面粗さ R_a >

- 5 温度 2.0 °C、相対湿度 50 % のクリーン室に設置された防音装置付きの V e e c o 社製原子間力顕微鏡 (A F M) を用いて基板 30 枚 / 水準の表面粗さを測定し、その平均表面粗さ R_a を求める。測定範囲は各基板のディスク中心を基準とし半径の中央点 2 カ所を対称に選定し、各点 $5 \mu m \times 5 \mu m$ の広さで測定を行う。

< スクラッチ数 >

- 10 Z Y G O 社製干渉型顕微鏡で表面観察し、各サンプルの表面スクラッチ数 (X) を測定する。スクラッチは $0.1 \mu m \times 100 \mu m$ 以上の大きさのものをカウントする。これを基板 30 枚 / 水準測定し、傷の数による点数 y からスクラッチ数 β を定義する。

$$X \leq 4 \text{ の時 } \quad y = X$$

- 15 $X \geq 5 \text{ の時 } \quad y = 5$

$$\beta = \sum y_i \quad (i = 1 \sim 30)$$

ここで $\sum y_i$ はサンプル 30 枚分のスクラッチ総数である。

比較例 8

- 20 比較例 7 と同様の操作により、N6 超極細糸と P U からなる繊維構造体かを得た。これを用い、実施例 21 と同様の操作により研磨布を得た。そして、この研磨布の評価を行ったが、 $R_a = 1.60 \text{ nm}$ 、 $\beta = 32$ とナノファイバー集合体を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が低くまた欠点であるスクラッチ数も多くなり、劣った研磨特性を示した。

表 1 3

	原系	Ra (nm)	β (個/30枚)
実施例 2 1	実施例 1	0.09	2
比較例 8	比較例 7	1.60	32

実施例 2 2

- 5 実施例 1 で作製したポリマーアロイ繊維を用い、実施例 2 0 と同様に、目付 350 g/m² の繊維絡合不織布を得た。該不織布に、10% の水酸化ナトリウム水溶液 (90℃、浴比 1:100) でアルカリ処理を 2 時間施し、共重合 PET の 99% 以上を除去し、N6 ナノファイバー不織布を得た。なお、この不織布からナノファイバー集合体を抜き取り、
- 10 ナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 60 nm (3×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであった。また、単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲に入る単繊維の織度比率は 97% であり、特に単繊維直径で 55 ~ 84 nm の範囲に入る単繊維の織度比率は 70% で
- 15 あり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。この N6 ナノファイバー不織布を直径 4.7 cm の円形に切断したもの 5 枚を重ねて円形のフィルターカラム内に設置し、白血球 (5700 個/μリットル) を含む牛血を 2 m リットル/分の流速で通液したところ、圧力損失が 100 mmHg に達するまでの時間は 100 分間であり、その時の顆粒球
- 20 除去率は 99% 以上、リンパ球除去率は 60% と炎症性の白血球である顆粒球を選択できるものであった。これは、ナノファイバー間の隙間による効果であると考えられる。

実施例 2 3

- 25 実施例 2 2 で作製したナノファイバー不織布 0.5 g をオートクレーブで滅菌し、15 m リットルのエンドトキシンを含む牛血清を通液させて吸着能力の評価 (37℃、2 時間) をした。エンドトキシン濃度 LP

S が 10.0 ng/mリットル から 1.5 ng/mリットル まで減少しており、優れた吸着能力を示した。これはナイロンナノファイバーは活性表面が通常のナイロン繊維に比べはるかに多いため、アミノ末端が通常のナイロン繊維よりもはるかに多く存在しているためと考えられる。

5 実施例 2 4

実施例 1 3 と同様のポリマーの組み合わせで、第 1 8 図に示す装置を用いてスパンボンド不織布を得た。この時、2 軸押し出し機 2 3 での熔融温度は 225°C 、紡糸温度は 230°C 、口金面温度は 217°C とした。また、口金は実施例 1 で用いたものと同スペック、単孔吐出量は 0.8
10 g/分 、口金下面から冷却開始までの距離は 12 cm とした。

得られたポリマーアロイ不織布を 60°C の温水で 2 時間処理することにより、熱水可溶性ポリマーを 99% 以上溶解除去し、PLA ナノファイバーからなる不織布を得た。これのナノファイバー単繊維直径の数平均は 50 nm ($2 \times 10^{-6} \text{ d t e x}$) であった。単繊維繊度が 1×10^{-7}
15 $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲にある単繊維の繊度比率が 98% 以上であり、単繊維直径が $45 \sim 74 \text{ nm}$ の範囲にある単繊維の繊度比率が 70% であった。

実施例 2 5

実施例 1 ～ 6 で作製したナノファイバー集合体からなる丸編みを、ヘキサメチレンジイソシアネートと分子量 1000 のヘキサメチレンポリカーボネートからなるポリウレタンプレポリマー（分子量 $3000 \sim 4000$ ）の 15 重量% 水溶液に 30 分間浸漬した。その後、丸編みを引き上げ 120°C 、20 分間ポリウレタンプレポリマーを架橋させた。この操作により、ナノファイバー同士の空隙に侵入したポリウレタンプレ
25 ポリマーが架橋反応により不溶化し、架橋ポリウレタンと N 6 ナノファイバーからなる複合体が生成した。得られた丸編み形状の複合体は大きなストレッチ性を有すると共に粘着質の得意な表面タッチを有するものであった。

実施例 2 6

実施例 1 ～ 6 で作製したナノファイバー集合体からなる丸編みをイオン交換水に浸漬し、その後 1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタンを加え、3 時間攪拌した。室温で 1 4 時間静置後、さらに 1 3 時間攪拌し、さらに室温で 1 4 時間静置後、さらに 7 時間攪拌し、シリカを重合した。その後、丸編みをイオン交換水で洗浄後、風乾した。この操作により、N 6 ナノファイバーを鑄型とした、布帛形状の N 6 / シリカ複合体が得られた。これは、十分な剛性としなやかさを併せ持つ優れた材料であった。また、優れた難燃性を持つハイブリッド材料でもあった。

実施例 2 7

- 10 実施例 2 6 で得られた N 6 / シリカ複合体を 6 0 0 °C で焼成することにより、鑄型に用いた N 6 を除去し、直径数十 nm の微細孔を多数有するシリカシートを得た。これは、優れた吸着、消臭性能を示した。

実施例 2 8

- 15 実施例 9 ～ 1 2 で作製したポリエステルナノファイバー集合体からなる編地に吸湿剤である高松油脂(株)製“SR 1 0 0 0”(1 0 %水分散品)を吸尽させた。この時の、加工条件は、吸湿剤は固形分として 2 0 % o w f、浴比 1 : 2 0、処理温度 1 3 0 °C、処理時間 1 時間とした。この吸湿剤の通常のポリエステル繊維への吸尽率はほぼ 0 % であるが、このポリエステルナノファイバー集合体への吸尽率は 1 0 % 以上であり、
20 $\Delta M R = 4 \%$ 以上と綿同等以上の優れた吸湿性を有するポリエステル編地を得ることができた。

実施例 2 9 : ハイブリッド(ナノファイバー/有機シリコーン)

- メチルトリメトキシシランオリゴマー($n = 3 \sim 4$)をイソプロピルアルコール/エチレングリコール = 1 / 1 混合溶液に溶解し、重合触媒としてジブチルスズジアセテートをシランオリゴマーに対して 4 重量%
25 加え、シリコーンポリマーのコート液を調整した。このコート液に実施例 1 9 で作製した N 6 ナノファイバー集合体からなる織物を 3 0 °C で 2 0 分間浸漬し、充分コート液を含浸させた。そして、この織物をコート液から引き上げ、6 0 °C で 2 分間、8 0 °C で 2 分間、1 0 0 °C で 2 分間

乾燥させるとともに、シリコーンの重合を進め、N 6 ナノファイバーがシリコーンポリマーでコーティングされた織物を得た。これは優れた撥水性と難燃性を示す物であった。

実施例 3 0

- 5 実施例 1 ~ 4 で作製した N 6 ナノファイバー集合体からなる編物の含水率および保水率を測定した。この編物は、自重 1 6 0 % 以上の含水率、また自重の 8 0 % 以上の保水率を示し、吸水および保水性に優れたものであった。ここで、含水率および保水率はサンプルを 6 0 分間水槽に充分浸漬した後、これを引き上げ表面付着水を除去した物の重量 (A g)
- 10 を測定し、その後これを遠心脱水機 (3 0 0 0 r p m で 7 分間) で脱水した物の重量 (B g) を測定し、さらにこれを 1 0 5 °C で 2 時間乾燥させた物の重量 (C g) を測定し、以下の式で計算した。

$$\text{含水率 (\%)} = (A - C) / C \times 100 (\%)$$

$$\text{保水率 (\%)} = (B - C) / C \times 100 (\%)$$

- 15 さらに、この N 6 ナノファイバー集合体からなる編物は、特に水を 1 5 % 以上含んだ状態では特異的な粘着性が発現した。

実施例 3 1

- 実施例 2 2 で作製した N 6 ナノファイバー不織布を用いて貼布材基布を作製した。これに薬剤を塗布したところ、薬剤の吸尽性は良好であり、
- 20 しかも優れた粘着性を示し、優れたパップ材とすることができた。

実施例 3 2

- 実施例 1 で作製した N 6 ナノファイバー集合体からなる編物で袋を作製し、これに中袋で包んだ保冷剤を入れ、熱冷まし用具を作成した。この熱冷まし用具は袋に用いた編物に結露した水が吸収され、優れた粘着性のため、熱冷まし用具が患部からずれにくく、取り扱い性に優れる物であった。

実施例 3 3

実施例 1 で作製した N 6 ナノファイバー集合体からなる丸編みのケミカル汚染物質の除去能力を以下のようにして評価した。0. 0 0 5 m³

(5 リットル) のテドラーバッグにサンプル片 1 g を入れ、これに所望の濃度となるようにケミカル汚染物質を含有する空気を流入させた。この汚染空気を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにてテドラーバッグ中のケミカル汚染物質濃度をモニタリングした。

5 ケミカル汚染物質としてアンモニア、ホルムアルデヒド、トルエンおよび硫化水素の除去を評価したところ、優れた除去能力を示した(第 19 ~ 22 図)。

比較例 9

市販の N 6 平織りを用いて実施例 3 3 と同様にケミカル汚染物質の除去能力を評価したが、ほとんど除去能力は無かった。

実施例 3 4

実施例 1 で作製した N 6 ナノファイバーからなる丸編みで靴下を作製し、これに大鵬薬品社製「新ポリカイン(登録商標)液」を含浸させ、乾燥した。これにより、水虫薬を汗により溶出させることができる靴下
15 を得た。この靴下を水虫患者 10 名に着用させ、一日ごとに新品に取り替えた。これを 1 ヶ月続けたところ、症状の改善が見られた被験者が 7 名いた。これは、水虫薬が徐放されたためと考えられる。

このように、本発明のナノファイバーは、薬効成分の徐放能力があるため、メディカル製品として好適である。

20 実施例 3 5

実施例 4 で作製した丸編みをシルコート P P (特殊変性シリコーン/松本油脂(株)製)の 10 w t % 水溶液に浸漬し、水溶液のピックアップ率が 150 % となるよう処理液を丸編み地に付与した。処理液を付与後、110 °C で 3 分間、リラックス状態でオープン中で乾燥した。乾燥
25 後、揉布処理を行ったところ、バフイングとはまた異なる繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示した。さらに接触冷感もあるものであった。また、この丸編み地を家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて洗濯および脱水したが、形くずれは発生せず良好な寸法安定性を示した。

このシリコーン処理された目付 150 g/m^2 の N6 ナノファイバーからなる丸編み地を用いて T シャツを作製したが、人肌のようなタッチのため非常に快適で、しかもヒーリング効果もあるものであった。また、これを家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて洗濯および脱水したが、形く

5 ずれは発生せず良好な寸法安定性を示した。

実施例 36

実施例 4 で作製したポリマーアロイ繊維に、フリクションディスク仮撚り加工装置を用いて仮撚り加工を施した。この時、熱処理温度は 180°C 、延伸倍率は 1.01 倍とした。ここで、得られた仮撚り加工糸を用い、実施例 1 同様に、アルカリ処理によりナノファイバー集合体からなる目付 100 g/m^2 の丸編み地を得た。さらにこれらのナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 84 nm ($6 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$) と従来にない細さであった。また、単繊維繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲に入る単繊維の繊維度比率は 78% であり、特に単繊維直径で $75 \sim 104 \text{ nm}$ の範囲に入る単繊維の繊維度比率は 64% であり、単繊維繊維度ばらつきはごく小さいものであった。また、この N6 ナノファイバー仮撚り加工糸は、強度 2.0 cN/d t e x 、伸度 45% であ

10 った。

また、この丸編み地に実施例 35 同様にシリコーン処理を施したところ繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示した。さらに接触冷感もあるものであった。この丸編み地を家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて洗濯および脱水したが、形くずれは発生せず良好な寸法安定性を示した。

実施例 37

実施例 36 で作製したシリコーン処理された目付 100 g/m^2 の N6 ナノファイバーからなる丸編み地を用いて女性用のショーツを作製したが、人肌のようなタッチのため非常に快適で、しかもヒーリング効果もあるものであった。また、これを家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて

洗濯および脱水したが、形くずれは発生せず良好な寸法安定性を示した。

実施例 38

実施例 36 で作製した N6 / 共重合 PET アロイ 仮撚り加工糸を鞘糸として用いて、オペロンテックス社製ポリウレタン弾性糸である“ライクラ”（登録商標）をカバリングした。そして、このカバリング糸を用いてタイツ用の編み地を作製した後、実施例 36 と同様にアルカリ処理を行い、ナノファイバーからなるタイツ用編み地を作製した。このタイツ用編み地の目付は 100 g/m^2 であり、N6 ナノファイバーとポリウレタン繊維糸の重量比率はそれぞれ 90% と 10% であった。これをシルコート PP（特殊変性シリコーン / 松本油脂（株）製）の 10 wt % 水溶液に浸漬し、水溶液のピックアップ率が 150% となるように処理液を編み地に付与した。処理液を付与後、 110°C で 3 分間、リラックス状態でオープン中で乾燥した。乾燥後、揉布処理を行った。そして、このタイツ用編み地を縫製し、タイツを作製した。このタイツは繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示し、非常に着用快適性の高いものであった。

実施例 39

第 1 引き取りローラー 9 の速度（紡糸速度）を 3500 m/分 として実施例 4 と同様に熔融紡糸を行い、 400 d tex 、96 フィラメントの N6 / 共重合 PET ポリマーアロイ繊維を得た。このポリマーアロイ繊維の強度は 2.5 cN/d tex 、伸度は 100%、U% は 1.9% であった。そして、このポリマーアロイ繊維に延伸仮撚りを施し、 333 d tex 、96 フィラメントの仮撚り加工糸を得た。このとき、熱処理温度 180°C 、延伸倍率 1.2 倍とした。得られた仮撚り加工糸は、強度 3.0 cN/d tex 、伸度 32% であった。

この仮撚り加工糸に 300 ターン/m の甘撚りを施し、S 撚り / Z 撚り双糸で経糸および緯糸に用いて、2 / 2 のツイル織物を作製した。そして、得られたツイル織物に実施例 1 と同様にアルカリ処理を施し、N6 ナノファイバーからなる目付 150 g/m^2 のカーテン用生地を得た。

さらに、これらのナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 86 nm ($6 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$) と従来にない細さであった。また、単繊維繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲に入る単繊維の繊維度比率は 78% であり、特に単繊維直径で $75 \sim 104 \text{ nm}$ の範囲に入る単繊維の繊維度比率は 64% であり、単繊維繊維度ばらつきはごく小さいものであった。また、この N6 ナノファイバー仮撚り加工糸は、強度 2.0 cN/d t e x 、伸度 40% であった。

また、このカーテン生地を実施例 35 同様にシリコーン処理を施したところ、繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示した。さらに接触冷感もあるものであった。また、これの吸湿率 (ΔMR) は 6% と十分な吸湿性を示し、酢酸の消臭試験を行ったところ 10 分間で濃度が 100 ppm から 1 ppm まで低下し、優れた消臭性を示した。そして、この生地を用いてカーテンを作製し 6 畳間に吊したところ、爽やかな室内環境とすることができ、さらに結露も抑制できるものであった。このカーテンを家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて洗濯および脱水したが形くずれは発生せず、良好な寸法安定性を示した。

実施例 40

実施例 4 で用いた N6 / 共重合 PET ポリマーアロイと、実施例 4 で用いた熔融粘度 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、剪断速度 121.6 s e c^{-1})、融点 220°C の N6 を別々に熔融し、吐出孔を Y 型とした口金を用いて芯鞘複合紡糸を実施例 4 と同様に行った。このとき、芯成分を N6 / 共重合 PET ポリマーアロイ、鞘成分を N6 とし、芯成分複合比を 50 重量% とした。紡出糸は 800 m/分 で引き取り、次いで、1 段目の延伸倍率を 1.3 倍、トータル倍率を 3.5 倍の条件で 2 段延伸を行い、さらにジェットノズルを用いて撚縮を付与してから巻き取り、 500 d t e x 、90 フィラメントの嵩高加工糸を得た。この嵩高加工糸の強度は 5.2 cN/d t e x 、伸度は 25% であった。

得られた嵩高加工糸を 2 本引き揃えて合糸し、下撚り (200 T/m)

し、それを2本用いて上撚り（200T/m）で撚り合わせ、乾熱170℃で撚り止め処理を施した後、カットパイルカーペットとして公知の方法にてタフトした。このときには、通常のレベルカットにて、1/10ゲージ、目付が1500g/m²となるようにステッチを調節してタフトした。その後、バックキングを実施した。タフトに際し、基布にはアクリル繊維とポリエステル繊維の混紡糸を用いた織り基布を使用した。さらにカットパイル部分のみをアルカリ処理し、カットパイル部分において、N6ナノファイバーがN6に包まれた構造を発現させた。また、得られたN6ナノファイバーの数平均による単繊維直径は86nm（6×10⁻⁴dtex）であった。また、単繊維織度が1×10⁻⁷～1×10⁻⁴dtexの範囲に入る単繊維の織度比率は7.8%であり、特に単繊維直径で75～104nmの間に入る単繊維の織度比率は64%であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。これにより、カットパイル部分の目付は1200g/m²となり、N6ナノファイバーの重量分率はカットパイル部分に対しては33重量%、カーペット全体に対しては15重量%であった。このカーペットは、カットパイル部分が鞘成分N6によりN6ナノファイバーを保持してるため、毛倒れ性に問題はないものであった。また、カーペット全体に対してN6ナノファイバーが15重量%含有されているため、十分な調湿性および消臭性を示し、爽やかな室内環境とすることができ、さらに結露も抑制できるものであった。

実施例41

実施例36で得られたN6/共重合PETアロイ仮撚加工糸を4本合糸した後、これを経糸と緯糸に用い、2/2ツイル織物を製織し、その後、実施例36と同様にアルカリ処理することにより、N6ナノファイバー仮撚り加工糸からなる目付200g/m²のインテリア用シート表皮を作製した。さらに、N6ナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は86nm（6×10⁻⁵dtex）と従来にない細さであった。また、

単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲に入る単繊維の織度比率は 78% であり、特に単繊維直径で 75 ~ 104 nm の間に入る単繊維の織度比率は 64% であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。これを椅子の表皮に用いたところ、風合いがソフトで快適であるだけでなく、十分な調湿性および消臭性を示し、爽やかな室内環境とすることができるものであった。

実施例 4 2

実施例 4 で用いた N6 / 共重合 PET ポリマーアロイと、実施例 4 で用いた熔融粘度 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、剪断速度 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N6 を別々に熔融し、丸孔口金を用いて芯鞘複合紡糸を実施例 4 と同様に行った。このとき、芯成分を N6 / 共重合 PET ポリマーアロイ、鞘成分を N6 とし、芯成分複合比を 30 重量% とした。これを 1600 m/分 で引き取り一旦巻き取った後、第 1 ホットローラー 17 の温度を 90°C 、第 2 ホットローラー 18 の温度を 130°C 、延伸倍率を 2.7 倍として延伸した。得られたポリマーアロイ繊維は 220 d t e x 、144 フィラメント、強度 = 4.8 cN/d t e x 、伸度 = 5.5%、 $U\% = 1.9\%$ であった。そして、これに 300 ターン / m の甘撚りを施し、経緯使いで平織物を作製した。そして、実施例 4 と同様にアルカリ処理を施し、N6 ナノファイバーが鞘成分 N6 で覆われた繊維から成る目付 220 g/m^2 の織物を得た。また、得られた N6 ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 86 nm ($6 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$) であった。また、単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ の範囲に入る単繊維の織度比率は 78% であり、特に単繊維直径で 75 ~ 104 nm の間に入る単繊維の織度比率は 64% であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。さらに、これに実施例 36 と同様にシロリン酸処理を施したところ繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示した。そして、これを用いて布団カバーとシーツを作製したが、優れた風合いと吸湿性のため非常に快適なものであった。さらに、優れた消臭性のため失禁等があっても臭いを抑えるこ

とができた。また、これらの寝装具を家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて洗濯および脱水したが形くずれは発生せず、良好な寸法安定性を示した。

実施例 4 3

5 第 1 引き取りローラー 9 の速度を 3 5 0 0 m / 分として、実施例 4 0 と同様に芯鞘複合紡糸を行い、2 6 4 d t e x、1 4 4 フィラメントの N 6 / 共重合 P E T ポリマーアロイ繊維を得た。このポリマーアロイ繊維の強度は 3 . 5 c N / d t e x、伸度は 1 . 1 0 %、U % は 1 . 9 % であった。そして、これに延伸仮撚りを施し、2 2 0 d t e x、1 4 4
10 フィラメントの仮撚り加工糸を得た。このとき、熱処理 1 8 0 °C、延伸倍率 1 . 2 倍とした。得られた仮撚り加工糸は強度 4 . 1 c N / d t e x、伸度 3 2 % であった。

この仮撚り加工糸に 3 0 0 ターン / m の甘撚りを施し、これを経糸および緯糸に用いて平織物を作製した。そしてこれに実施例 1 と同様にアルカリ処理を施し、N 6 ナノファイバーからなる目付 1 0 0 g / m² の
15 N 6 ナノファイバーが鞘成分 N 6 で覆われた繊維からなる織物を得た。さらに、これらのナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 8 6 n m (6×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであった。また、単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の間に入る単繊維の織度比率は 7
20 8 % であり、特に単繊維直径で 7 5 ~ 1 0 4 n m の間に入る単繊維の織度比率は 6 4 % であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。この織物は N 6 中空糸中により N 6 ナノファイバーがカプセル化された構造となり、マシュマロのような柔らかで弾力性のある優れた風合いを示した。また、この N 6 ナノファイバーを含む仮撚り加工糸は、強度 2 .
25 9 c N / d t e x、伸度 4 1 % であった。

また、この織物に実施例 3 5 同様にシリコーン処理を施したところ、繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示した。さらに接触冷感もあるものであった。また、これの吸湿率 ($\Delta M R$)

は6%と十分な吸湿性を示した。そして、この織物を用いて女性用のシャツを作製したが、非常に快適であり、ヒーリング効果もあるものであった。このシャツを家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れずに洗濯および脱水したが、形くずれは発生せず、N6 ナノファイバーをN6 中空糸でカプセル化することでさらに良好な寸法安定性を示した。

実施例 4 4

実施例 3 9 で作製した N 6 / 共重合 P E T アロイ仮撚加工糸を地組織に用い、100 d t e x、36 フィラメントのポリブチレンテレフタレート (P B T) 糸を立毛パイル部とするトリコット編物を、28 ゲージの編機を用いて64 コースの編密度で製編した。次いで、これを10%の水酸化ナトリウム水溶液 (90℃、浴比1:100) に1時間浸漬して、ポリマーアロイ繊維中の共重合 P E T の99%以上を加水分解除去し、自動車内装用布帛を得た。この結果、得られた自動車内装用布帛の目付は130 g / m²であり、N6 ナノファイバーの含有率は40重量%であった。また、N6 ナノファイバー部分の目付は120 g / m²であった。また、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は84 nm (6 × 10⁻⁵ d t e x) と従来にない細さであった。また、単繊維織度が1 × 10⁻⁷ ~ 1 × 10⁻⁴ d t e x の範囲に入る単繊維の織度比率は78%であり、特に単繊維直径で75 ~ 104 nm の間に入る単繊維の織度比率は64%であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。そして、これをジエチレントリアミン3%水溶液に50℃で1分間浸漬することにより、N6 ナノファイバーにジエチレントリアミンを担持させた。これのアセトアルデヒド除去能力を評価したところ、10分間で30 p p m から1 p p m まで濃度が低下し、優れた除去能力を示した。

実施例 4 5

実施例 4 で用いた N 6 / 共重合 P E T ポリマーアロイと熔融粘度240 P a · s (262℃、切断速度121.6 s e c⁻¹)、融点220℃のP B Tを別々に熔融し、海島複合紡糸をホール数24、吐出孔径1.0 mm、吐出孔長1.0 mm の口金を用いて実施例 4 と同様に行った。

このとき、海成分をN6 / 共重合PETポリマーアロイ、島成分をPBT、島成分複合比を35重量%、1ホールあたりの島数を36島とした。紡出糸は900m / 分で引き取り、次いで、第1ホットローラー17の温度を85℃、第2ホットローラー18の温度を130℃、延伸倍率を3.0倍として延伸および熱処理を行い240dtex、24フィラメント、強度3.0cN / dtex、伸度40%、U%2.0%のポリマーアロイが海、PBTが島の海島複合糸を得た。そして、これに300ターン / mの甘撚りを施した後、これを経糸および緯糸に用いて2 / 2のツイル織物を製織した。次いで、この織物を10%の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比1 : 100）に浸漬して、ポリマーアロイ繊維中の共重合PETの99%以上を加水分解除去した。これにより、N6ナノファイバーとPBTの重量比が48重量% : 52重量%であるN6ナノファイバーとPBT超極細糸（0.08dtex）の混織糸からなる目付200g / m²の織物を得た。また、N6ナノファイバーの数平均による単繊維直径は84nm（ 6×10^{-5} dtex）と従来にない細さであった。また、単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtexの範囲に入る単繊維の織度比率は78%であり、特に単繊維直径で75 ~ 104nmの間に入る単繊維の織度比率は64%であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。

この織物は、N6とPBTの帯電性の違いに起因した静電反発により、N6ナノファイバーが開織し、バフイング処理やシリコーン処理無しでも超ソフトでしかも超ピーチ感があり、人肌のようなみずみずしさを持った優れた風合いを示した。さらに、PBTが織物骨格を支えるため、寸法安定性が向上するだけでなく反発感にも優れるものであった。この織物を用いてウィンドブレーカーを作製したが、N6ナノファイバーが開織することにより優れた防風性が発現しただけでなく、超ソフトな風合いのためスポーツで激しく動いても“ガサガサ”音が無く、さらにN6ナノファイバーにより優れた吸湿性が発現するため着用快適性に非常に優れるものであった。また、これを家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れ

ずに洗濯および脱水したが、形くずれは発生せず良好な寸法安定性を示した。

実施例 4 6

実施例 1 で作製したナノファイバー集合体を水中で叩解し、さらにポリオキシエチレンスチレンスルホン化エーテルを主成分とするノニオン系分散剤を 0.1 重量% 加え、N 6 ナノファイバーの水分散体を得た。水中の N 6 ナノファイバーの濃度は重量比で 1 % であった。この水分散体をカーボンファイバーを含むコンポジットの上に流し乾固させ、カーボンファイバー・コンポジットの表面に N 6 ナノファイバーを薄くコーティングした。これによりカーボンファイバー・コンポジット表面の親水性が向上した。

実施例 4 7

実施例 1 で得たポリマーアロイ繊維を 10 万 d t e x のトウとした後、繊維長 2 m m に細かくカットした。そしてこれを実施例 1 と同様にアルカリ処理し、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバー集合体が分散したアルカリ水溶液を希塩酸で中和し、ポリオキシエチレンスチレンスルホン化エーテルを主成分とするノニオン系分散剤を 0.1 重量% 加えた後、抄紙を行い、不織布を得た。ここで得られた不織布はナノファイバー集合体が直径 10 μ m 以上に凝集したニードルパンチによる不織布とは異なり、ナノファイバー集合体が直径 300 n m 以下まで分散したものであった。なお、この不織布からナノファイバー集合体を抜き取り、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 60 n m (3×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであった。また、単繊維繊維度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲に入る単繊維の繊維度比率は 99 % であり、特に単繊維直径で 55 ~ 84 n m の間に入る単繊維の繊維度比率は 70 % であり、単繊維繊維度ばらつきはごく小さいものであった。

実施例 4 8

共重合 P E T に代えて重量平均分子量 12 万、熔融粘度 30 P a · s

(240℃、2432 sec⁻¹)、融点170℃のポリL乳酸(光学純度99.5%以上)を用い、混練温度を220℃とした以外は実施例1と同様にして熔融混練し、b*値=3のポリマーアロイチップを得た。

なお、ポリ乳酸の重量平均分子量は以下のようにして求めた。試料のクロホルム溶液にテトロヒドロフラン（THFと略記）を混合し測定溶液とした。これをWaters社製ゲルパーミテーションクロマトグラフィー（GPC）Waters2690を用いて25℃で測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。なお、実施例1で用いたN6の240℃、2432sec⁻¹での溶融粘度は57Pa・sであった。また、このポリL乳酸の215℃、1216sec⁻¹での溶融粘度は86Pa・sであった。

このポリマーアロイチップを熔融温度 230°C 、紡糸温度 230°C (口金面温度 215°C)、紡糸速度 3500 m/分 とした以外は実施例1と同様に熔融紡糸を行った。この時、口金として口金孔径 0.3 mm 、孔長 0.55 mm の通常の紡糸口金を使用した。が、バラス現象はほとんど観察されず、実施例1に比べても大幅に紡糸性が向上し、 1 t の紡糸をする間で糸切れは0回であった。この時の単孔吐出量は 0.94 g/分 とした。これにより、 92 d tex 、 36 フィラメントの高配向未延伸糸を得たが、この強度は 2.4 cN/d tex 、伸度 90% 、沸騰水収縮率 43% 、 $U\% = 0.7\%$ と高配向未延伸糸として極めて優れたものであった。特に、バラスが大幅に減少したのに伴い、糸斑が大幅に改善された。

この高配向未延伸糸を延伸温度 90℃、延伸倍率 1.39 倍、熱セット温度 130℃とした以外は実施例 1 と同様に延伸熱処理した。得られた平織糸は 67 d t e x、36 フィラメントであり、強度 3.6 cN/c、伸度 40%、沸騰水収縮率 9%、U%=0.7% の優れた特性を示した。

得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、PLAが海（薄い部分）、N6が島（濃い部分）の海島構造を示した。N

6 島ドメインの数平均による直径は55nmであり、N6がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を実施例1と同様に丸編み後アルカリ処理することで、ポリマーアロイ繊維中のPLAの99%以上を加水分解除去した。これによりナノファイバー集合体を得たが、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例1と同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は60nm (3×10^{-5} dtex)と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.0cN/dtex、伸度45%であった。さらに140℃乾熱収縮率は3%であった。さらに、この丸編みにバフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示した。

表 1 4

	島ドメイン 数平均直径 (nm)	島ドメインのばらつき		強度 (cN/dtex)	U % (%)
		面積比率 (%)	範囲 直径範囲：面積比率		
実施例48	55	100	45~74nm：73%	3.6	0.7
実施例49	50	100	45~74nm：70%	1.2	2.0
実施例50	45	100	35~64nm：70%	1.4	2.0
実施例51	50	100	45~74nm：70%	1.3	2.0
実施例52	40	100	35~64nm：70%	1.3	2.0

面積比率：島ドメイン直径が1~100nmの範囲の面積比率
範囲：直径差30nmの間の面積比率

表 1 5

	ナノファイバー数平均		ナノファイバーばらつき		ナノファイバー 強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例48	60	3×10^{-5}	99	55~84nm : 70%	2.0
実施例49	55	3×10^{-5}	100	45~74nm : 70%	2.0
実施例50	50	2×10^{-5}	100	45~74nm : 70%	2.0
実施例51	55	3×10^{-5}	100	45~74nm : 70%	2.0
実施例52	40	1×10^{-5}	100	35~64nm : 70%	2.0

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊度比率

範囲：直径差 30 nm の間の繊度比率

5

実施例 4 9

実施例 9 で用いた共重合 PET と 2-エチルヘキシルアクリレート
 トを 2.2% 共重合したポリスチレン (co-PS) を用い、共重合 P
 10 E T の含有率を 20 重量% とし、混練温度を 235℃ とした以外は実施
 例 1 と同様に熔融混練し、 b^* 値 = 2 のポリマーアロイチップを得た。
 この時、co-PS の 262℃、 121.6 sec^{-1} での熔融粘度は $140 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、
 245℃、 1216 sec^{-1} での熔融粘度は $60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

15 このポリマーアロイを熔融温度 260℃、紡糸温度 260℃ (口金面
 温度 245℃)、紡糸速度 1200 m/分とした以外は実施例 1 と同様に
 熔融紡糸を行った。この時、口金として実施例 1 で用いたものと同様
 の紡糸口金を使用した。紡糸性は良好であり、1 t の紡糸をする間で糸
 切れは 1 回であった。この時の単孔吐出量は 1.15 g/分 とした。得
 20 られた延伸糸を延伸温度 100℃、延伸倍率 2.49 倍とし、熱セッ
 ト装置としてホットローラーの代わりに実効長 15 cm の熱板を用い、
 熱セット温度 115℃ とした実施例 1 と同様に延伸熱処理した。得られ
 た延伸糸は 166 dtex、36 フィラメントであり、強度 1.2 cN

／d t e x、伸度27%、 $U\% = 2.0\%$ であった。

得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、c
o - P S が海（薄い部分）、共重合P E T が島（濃い部分）の海島構造
を示した。共重合P E T 島ドメインの数平均による直径は50nmであ
5 り、共重合P E T がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が
得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を実施例1と同様に丸編み後、テ
トラヒドロフラン（T H F）に浸漬することにより、海成分であるc o
- P S の99%以上を溶出した。これによりナノファイバー集合体を得
10 たが、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例1と同様に解析し
た結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は55nm（ 3×10^{-6} d t e x）と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に
小さいものであった。

さらに、このポリマーアロイ繊維を合糸して10万d t e xのトウと
15 した後、繊維長2mmに細かくカットした。そしてこれをT H F 処理し、
c o - P S を溶出することによりナノファイバー化した。このナノファ
イバー分散T H F 液をアルコール、続いて水に溶媒置換した後、叩解、
抄紙を行い、不織布を得た。ここで得られた不織布はナノファイバーが
単繊維レベルまで分散した物であった。

20 実施例50

実施例11で用いたP B T と実施例49で用いたc o - P S を、P
B T の含有率を20重量%とし、混練温度を240℃とした以外は実施
例1と同様に熔融混練し、 b^* 値=2のポリマーアロイチップを得た。

これを熔融温度260℃、紡糸温度260℃（口金面温度245℃）、
25 紡糸速度1200m／分とした以外は実施例1と同様に熔融紡糸を行っ
た。この時、口金として実施例1で用いたものと同様の紡糸口金を使用
した。紡糸性は良好であり、1tの紡糸をする間で糸切れは1回であっ
た。この時の単孔吐出量は1.0g／分とした。得られた未延伸糸を実
施例49と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は16.1 d t e x、

36 フィラメントであり、強度 1.4 cN/dtex 、伸度 33% 、 $U\% = 2.0\%$ であった。

得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、 co-P S が海（薄い部分）、共重合PETが島（濃い部分）の海島構造を示した。共重合PET島ドメインの数平均による直径は 45 nm であり、共重合PETがナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を実施例1と同様に丸編み後、トリクレンに浸漬することにより、海成分である co-P S の 99% 以上を溶出した。これによりナノファイバー集合体を得たが、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例1と同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 50 nm ($2 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例 5 1

15 実施例12で用いたPTTと新日鐵化学社製共重合PS（“エスチレン（登録商標）”KS-18、メチルメタクリレート共重合、熔融粘度 $110 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 262°C 、 121.6 sec^{-1} ）を用い、PTTの含有率を20重量%とし、混練温度を 240°C とした以外は実施例1と同様に熔融混練し、 b^* 値 = 2 のポリマーアロイチップを得た。また、この共重合PSの 245°C 、 1216 sec^{-1} での熔融粘度は $76 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

25 これを熔融温度 260°C 、紡糸温度 260°C （口金面温度 245°C ）、紡糸速度 1200 m/分 とした以外は実施例1と同様に熔融紡糸を行った。この時、口金として実施例1で用いたものと同様に第13図に示すように吐出孔上部に直径 0.23 mm の計量部12を備えた、吐出孔径 1.4 が 2 mm 、吐出孔長13が 3 mm の紡糸口金を使用した。紡糸性は良好であり、1tの紡糸をする間で糸切れは1回であった。この時の単孔吐出量は 1.0 g/分 とした。得られた未延伸糸を合糸してトウと成し、これを 90°C の温水バス中で2.6倍延伸を行い機械撚縮を付与し

た後、繊維長 5 1 m m にカットし、カードで解繊した後クロスラップウェーバーでウェブとした。次にニードルパンチを用い、3 0 0 g / m² の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 1 3 重量% のポリウレタン組成物 (P U) と 8 7 重量% の N , N'-ジメチルホルムアミド (D M F) からなる液を含浸させ、D M F 4 0 重量% 水溶液中で P U を凝固後、水洗した。さらに、この不織布にトリクレン処理を行い、共重合 P S を溶出することで P T T ナノファイバーと P U からなる厚さ約 1 m m のナノファイバー構造体を得た。この 1 面をサンドペーパーでバフing 処理して厚さを 0 . 8 m m とした後、他
10 面をエメリーバフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。この人工皮革は、従来の人工皮革に比べ柔らかできめ細かいだけでなく弾力性にも富む優れた風合いの物であった。

なお、カットファイバーの横断面を T E M で観察したところ、共重合
15 P S が海 (薄い部分) 、共重合 P E T が島 (濃い部分) の海島構造を示した。共重合 P E T 島ドメインの数平均による直径は 5 0 n m であり、共重合 P E T がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。また、これは単繊維繊維度 3 . 9 d t e x 、強度 1 . 3 c N / d t e x 、伸度 2 5 % であった。

20 また、カットファイバーとする前の糸をサンプリングし、このポリマーアロイ繊維を実施例 1 と同様に丸編み後、トリクレンに浸漬することにより、海成分である共重合 P S の 9 9 % 以上を溶出した。これによりナノファイバー集合体を得たが、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 と同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単
25 繊維直径は 5 5 n m (3×10^{-5} d t e x) と従来にない細さであり、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例 5 2

実施例 4 8 で用いた P L A と実施例 4 9 で用いた c o - P S を用い、P L A の含有率を 2 0 重量% とし、混練温度を 2 1 5 ° C とした以外は実

施例 49 と同様に熔融混練し、 b^* 値 = 2 のポリマーアロイチップを得た。

これを熔融温度 230℃、紡糸温度 230℃（口金面温度 215℃）、紡糸速度 1200 m/分とした以外は実施例 1 と同様に熔融紡糸を行った。この時、口金として吐出孔径が 2 mm で吐出孔上部に直径 0.23 mm の計量部を有する紡糸口金を使用した。紡糸性は良好であり、1 t の紡糸をする間で糸切れは 1 回であった。この時の単孔吐出量は 0.7 g/分とした。得られた未延伸糸を実施例 49 と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は 111 d t e x、36 フィラメントであり、強度 1.3 c N/d t e x、伸度 35%、 $U\% = 2.0\%$ であった。

得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、c o o - P S が海（薄い部分）、P L A が島（濃い部分）の海島構造を示した。P L A 島ドメインの数平均による直径は 40 nm であり、P L A がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

ここで得られたポリマーアロイ繊維を実施例 49 と同様に丸編み後、トリクレンに浸漬することにより、海成分である c o o - P S の 99% 以上を溶出した。これによりナノファイバー集合体を得たが、ナノファイバーの単繊維繊維度ばらつきを実施例 1 と同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は 40 nm (1×10^{-5} d t e x) と十分細く、単繊維繊維度ばらつきも非常に小さいものであった。

実施例 53

実施例 48 で作製したナノファイバー集合体からなる丸編み 5 g を 110℃ で 1 時間乾燥させ、下記組成の処理液に 2 時間浸漬し、ジフェニルジメトキシシランをナノファイバー集合体に十分含浸させた。処理布帛を溶媒で十分洗浄後、140℃ で 3 分間キュアすることにより、ナノファイバー集合体の内部でジフェニルジメトキシシランを重合させた。これに家庭洗濯を 10 回を施し、110℃ で 1 時間乾燥させ重量を測定したところ、未処理に比べ 38% の重量増加であった。このように、ナノファイバー集合体にジフェニルシリコーンを担持させハイブリッド材

料を得ることができ、ジフェニルシリコーンの洗濯耐久性も良好であった。

< 処理液の組成 >

	ジフェニルジメトキシシラン	1 0 0 m l
5	純水	1 0 0 m l
	エタノール	3 0 0 m l
	1 0 % 塩酸	5 0 滴

実施例 5 4

実施例 5 0 で作製した P B T ナノファイバー集合体からなる編地に鮫
 10 の肝臓から抽出した天然油成分であり、保湿によるスキンケア効果のあるスクワランを吸尽させた。このときの処理条件は、スクワラン 6 0 % と乳化分散剤 4 0 % を混合した物を水に濃度 7 . 5 g / リットルで分散させ、浴比 1 : 4 0 、温度 1 3 0 °C 、処理時間 6 0 分間である。処理後
 15 8 0 °C で 2 時間洗浄を行い、このときのスクワランの付着量は布帛に対して 2 1 重量%であった。その後、家庭洗濯を 2 0 回施した後のスクワランの付着量は、布帛に対して 1 2 重量%であり、十分な洗濯耐久性を示した。

このスクワラン加工された P B T ナノファイバー集合体からなる丸編みを用いて靴下を作製し、かかとの乾燥がひどい被験者 1 0 人に 1 週間
 20 の着用試験を行ったところ、乾燥肌が緩和された者が 8 人いた。これは、ナノファイバー集合体にトラップされたスクワランが被験者の汗により徐々に抽出され、肌と接触したためと考えられる。

実施例 5 5

N 6 の含有率を 3 5 % とした以外は実施例 4 8 と同様に熔融紡糸を行
 25 い、4 0 0 d t e x 、1 4 4 フィラメントの N 6 / P L A ポリマーアロイ高配向未延伸糸を得た。この高配向未延伸糸を実施例 4 8 と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は 2 8 8 d t e x 、9 6 フィラメントであり、強度 3 . 6 c N / d t e x 、伸度 4 0 % 、沸騰水収縮率 9 % 、U % = 0 . 7 % の優れた特性を示した。

得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、PLAが海（薄い部分）、N6が島（濃い部分）の海島構造を示し、N6島ドメインの数平均による直径は62 nmであり、N6がナノサイズで均一分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。これを15%のオーバーフィードをかけながら別途用意した165 dtex、96フィラメントのN6仮撚り加工糸とエア混織した。そしてこの混織糸に300ターソン/mの甘撚りを施し、S撚り/Z撚り双糸で経糸および緯糸に用いて、2/2のツイル織物を作製した。得られたツイル織物に実施例48と同様にアルカリ処理を施し、N6ナノファイバーからなる目付150 g/m²のカーテン用生地を得た。このカーテン生地中でN6ナノファイバーは通常N6仮撚り加工糸を覆うように位置しており、ナノファイバーが主として織物表面に露出していた。さらに、このナノファイバーの単繊維織度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単繊維直径は67 nm (4×10^{-5} dtex)と従来にない細さであった。また、単繊維織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtexの範囲に入る単繊維の織度比率は82%であり、特に単繊維直径で55～84 nmの間に入る単繊維の織度比率は60%であり、単繊維織度ばらつきはごく小さいものであった。また、このN6ナノファイバーは、強度2.0 cN/dtex、伸度40%であった。

また、このカーテン生地に実施例35同様にシリコーン処理を施したところ、繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示した。さらに接触冷感もあるものであった。また、これの吸湿率(ΔMR)は4%と十分な吸湿性を示し、酢酸の消臭試験を行ったところ10分間で濃度が100 ppmから1 ppmまで低下し、優れた消臭性を示した。そして、この生地を用いてカーテンを作製し6畳間に吊したところ、爽やかな室内環境とすることができ、さらに結露も抑制できるものであった。このカーテンを家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて洗濯および脱水したが形くずれは発生せず、良好な寸法安定性を示した。

産業上の利用可能性

本発明のナノファイバー集合体により、通常の超極細糸程度では見られなかった、これまでにない風合いの布帛や高性能研磨布を得ることができる。

- 5 本発明のナノファイバー集合体を含む繊維構造体は、糸、綿（わた）、パッケージ、織物、編物、フェルト、不織布、人工皮革、シートなどの中間製品とすることができる。また衣料、衣料資材、インテリア製品、
- 10 車輦内装製品、生活資材（ワイピングクロス、化粧用品、健康用品、玩具など）などの生活用途や、環境・産業資材製品（建材、研磨布、フィルター、有害物質除去製品など）や I T 部品（センサー部品、電池部品、
- ロボット部品など）、メディカル製品（血液フィルター、体外循環カラム、スキャフォールド（scaffold）、絆創膏（wound dressing）、人工血管、薬剤徐放体など）などの繊維製品として好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 数平均による単繊維繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊度比率で 60 % 以上の単繊維が単繊維繊度 $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲にあり、かつ、熱可塑性ポリマーからなるナノファイバー集合体。

2. 長繊維形状および／または紡績糸形状である請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

3. 数平均による単繊維繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x であり、繊度比率で 60 % 以上の単繊維が単繊維繊度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d t e x の範囲にある請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

4. ナノファイバー集合体を構成する単繊維のうち、繊度比率で 50 % 以上の単繊維が、単繊維直径差で 30 n m の幅に入る請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

5. 熱可塑性ポリマーが重縮合系ポリマーである請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

6. 熱可塑性ポリマーの融点が 160 °C 以上である請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

7. 熱可塑性ポリマーが、ポリエステル、ポリアミドおよびポリオレフィンから選ばれたものである請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

8. 強度が $1 \text{ c N} / \text{d t e x}$ 以上である請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

9. 吸湿率が 4 % 以上である請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

10. 糸長手方向の吸水膨潤率が 5 % 以上である請求の範囲第 1 項記載のナノファイバー集合体。

11. 機能性薬剤を含有する請求の範囲第 1 項記載のナノファイバ

一集合体。

12. 請求の範囲第1項記載のナノファイバー集合体を含む繊維構造体。

13. 繊維の目付が $20 \sim 2000 \text{ g/m}^2$ である請求の範囲第1
5 2項記載の繊維構造体。

14. ナノファイバー集合体中空糸の中空部にカプセル化された請求の範囲第12項記載の繊維構造体。

15. 中空糸が、長手方向に直径 100 nm 以下の細孔が多数存在する請求の範囲第14項記載の繊維構造体。

10 16. 機能性薬剤を含有する請求の範囲第12項記載の繊維構造体。

17. 繊維構造体が糸、綿、パッケージ、織物、編物、フェルト、不織布、人工皮革およびシートから選ばれたものである請求の範囲第12項記載の繊維構造体。

15 18. 繊維構造体がナノファイバー集合体を含む不織布と他の不織布を積層した積層不織布である請求の範囲第17項記載の繊維構造体。

19. 繊維構造体が、衣料、衣料資材、インテリア製品、車輦内装製品、生活資材、環境・産業資材製品、IT部品およびメディカル製品から選ばれた繊維製品である請求の範囲第12項記載の繊維構造体。

20. 請求の範囲第1項記載のナノファイバー集合体の液体分散体。

20 21. 溶解性の異なる2種以上の有機ポリマーからなる海島構造を有し、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、島ドメインの数平均直径が $1 \sim 150 \text{ nm}$ であり、面積比で60%以上の島ドメインが直径 $1 \sim 150 \text{ nm}$ のサイズであり、かつ、島成分が筋状に分散しているポリマーアロイ繊維。

25 22. 島ドメインの数平均直径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ であり、面積比の60%以上の島ドメインが直径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ のサイズである、請求の範囲第21項記載のポリマーアロイ繊維。

23. ポリマーアロイ繊維に含まれる島ドメインのうち、面積比で60%以上の島ドメインが直径差で 30 nm の範囲にある請求の範囲第

2 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

2 4. 島成分の含有率が繊維全体に対し、10～30重量%である請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

5 2 5. 海成分がアルカリ水溶液または熱水に易溶解なポリマーからなる請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

2 6. 島成分の融点が160℃以上である請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

2 7. 請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイとそれ以外のポリマーが接合された複合繊維であるポリマーアロイ繊維。

10 2 8. 撓縮特性の指標であるCR値が20%以上、あるいは撓縮数が5個/25mm以上である請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

2 9. ウースター斑が5%以下である請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

15 3 0. 強度が1.0cN/dtex以上である請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイ繊維。

3 1. 請求の範囲第2 1 項記載のポリマーアロイ繊維を含む繊維構造体。

20 3 2. 繊維構造体が糸、綿、パッケージ、織物、編物、フェルト、不織布、人工皮革およびシートから選ばれたものである請求の範囲第3 1 項記載の繊維構造体。

3 3. ポリマーアロイ繊維およびそれ以外の繊維を含む請求の範囲第3 1 項記載の繊維構造体。

25 3 4. 繊維構造体が、衣料、衣料資材、インテリア製品、車輦内装製品、生活資材、環境・産業資材製品、IT部品およびメディカル製品から選ばれた繊維製品である請求の範囲第3 1 項記載の繊維構造体。

3 5. 難溶解性ポリマーおよび易溶解性ポリマーを溶融ブレンドして得たポリマーアロイを溶融紡糸するポリマーアロイ繊維の製造方法であって、下記(1)～(3)の条件を満足することを特徴とするポリマ

ーアロイ繊維の製造方法：

(1) 難溶解性ポリマーおよび易溶解性ポリマーをそれぞれ独立に計量した後、独立に混練装置に供給し、熔融ブレンドする、

5 (2) ポリマーアロイ中の難溶解性ポリマーの含有率が、10～50重量%の範囲である、

(3) 易溶解性ポリマーの熔融粘度が100Pa・s以下、または、易溶解性ポリマーの融点が難溶解性ポリマーの融点から-20～+20℃の範囲である。

10 36. 熔融ブレンドを二軸押出混練機で行い、かつ、二軸押出混練機の混練部長がスクリュウの有効長の20～40%である請求の範囲第35項記載のポリマーアロイ繊維の製造方法。

37. 熔融ブレンドを静止混練器で行い、かつ、静止混練器の分割数が100万以上である請求の範囲第35項記載のポリマーアロイ繊維の製造方法。

15 38. 熔融紡糸における口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力が0.2MPa以下である請求の範囲第35項記載のポリマーアロイ繊維の製造方法。

20 39. 2種の溶解性の異なる有機ポリマーからなる海島構造を有し、島成分が難溶解性ポリマー、海成分が易溶解ポリマーからなり、かつ、易溶解ポリマーの熔融粘度が100Pa・s以下または融点が難溶解性ポリマーの融点から-20～+20℃であるポリマーアロイペレット。

40. 請求の範囲第1項記載のナノファイバー集合体を5～95重量%含有し、かつ、該無機物の少なくとも一部が、ナノファイバー集合体の内部に存在している有機／無機ハイブリッドファイバー。

25 41. 請求の範囲第40項記載の有機／無機ハイブリッドファイバーを含む繊維構造体。

42. ナノファイバー集合体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合する請求の範囲第40項記載の有機／無機ハイブリッドファイバーの製造方法。

43. ナノファイバー集合体を含有する繊維構造体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合する請求の範囲第41項記載の繊維構造体の製造方法。

44. 請求の範囲第1項記載のナノファイバー集合体に有機モノマーを含浸させた後、該有機モノマーを重合するハイブリッドファイバーの製造方法。

45. 請求の範囲第12項記載の繊維構造体に有機モノマーを含浸させた後、該有機モノマーを重合する繊維構造体の製造方法。

46. 組成の90重量%以上が無機物からなり、長手方向に細孔を多数有し、かつ、短軸方向断面における数平均細孔直径が1~100nmである多孔ファイバー。

47. 請求の範囲第46項記載の多孔ファイバーを含む繊維構造体。

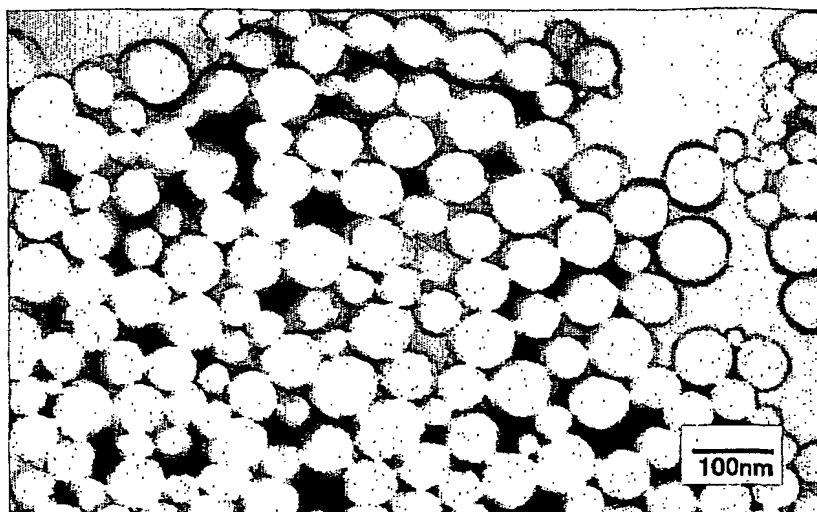
48. ナノファイバー集合体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合して得られる有機/無機ハイブリッドファイバーからナノファイバーを除去し、請求の範囲第46項記載の多孔ファイバーを得る、多孔ファイバーの製造方法。

49. ナノファイバー集合体を含む繊維構造体に無機モノマーを含浸させ、その後無機モノマーを重合して得られる有機/無機ハイブリッドファイバーを含む構造体からナノファイバーを除去し、請求の範囲第47項記載の繊維構造体を得る繊維構造体の製造方法。

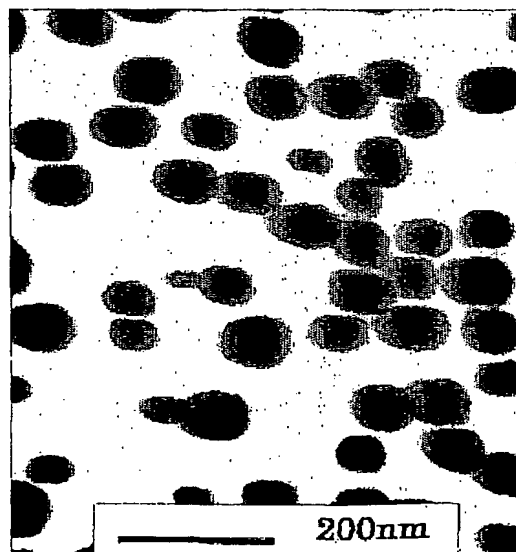
50. 請求の範囲第21項記載のポリマーアロイ繊維を繊維長10mm以下にカットした後、易溶解性ポリマーを溶出し、その後一旦乾燥させることなく抄紙を行う不織布の製造方法。

51. 請求の範囲第21項記載のポリマーアロイ繊維を含む不織布またはフェルトを形成した後、該不織布またはフェルトと難溶解性ポリマーからなる基材を密着させた後、易溶解性ポリマーを溶出する不織布の製造方法。

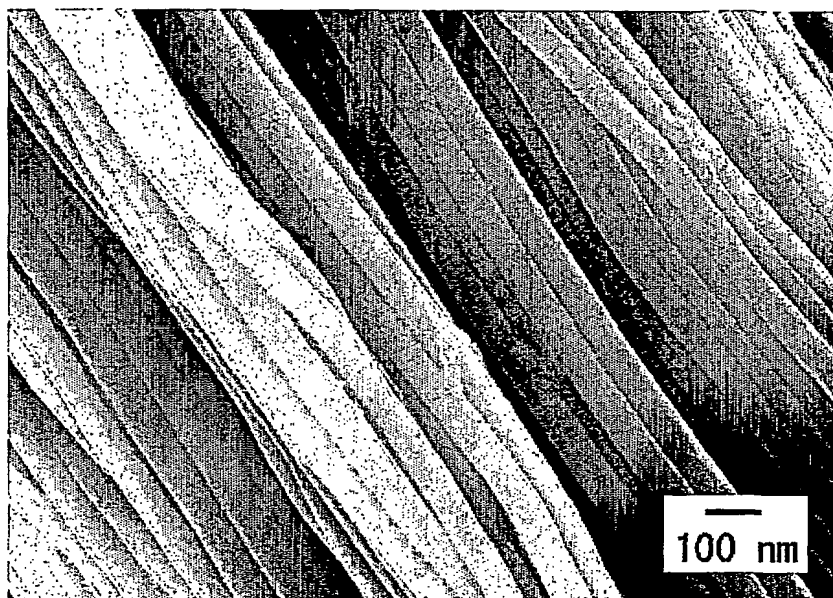
第1図



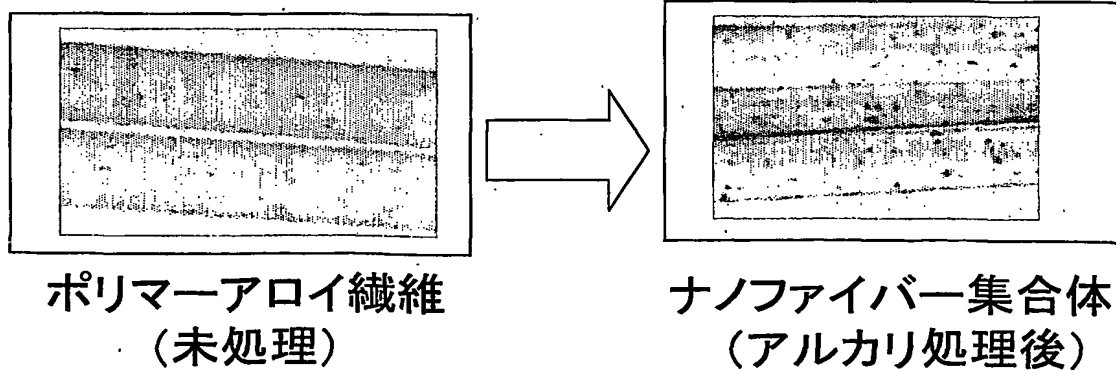
第2図



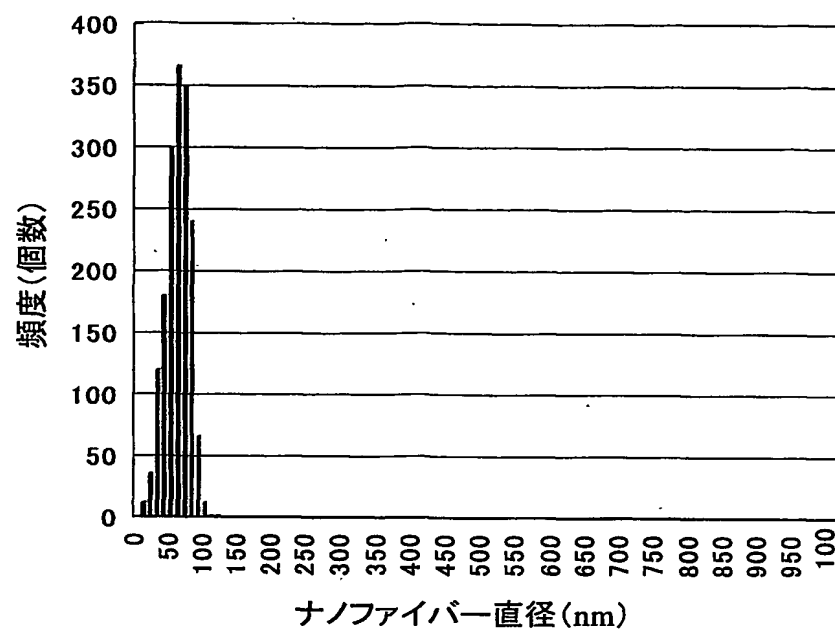
第3図



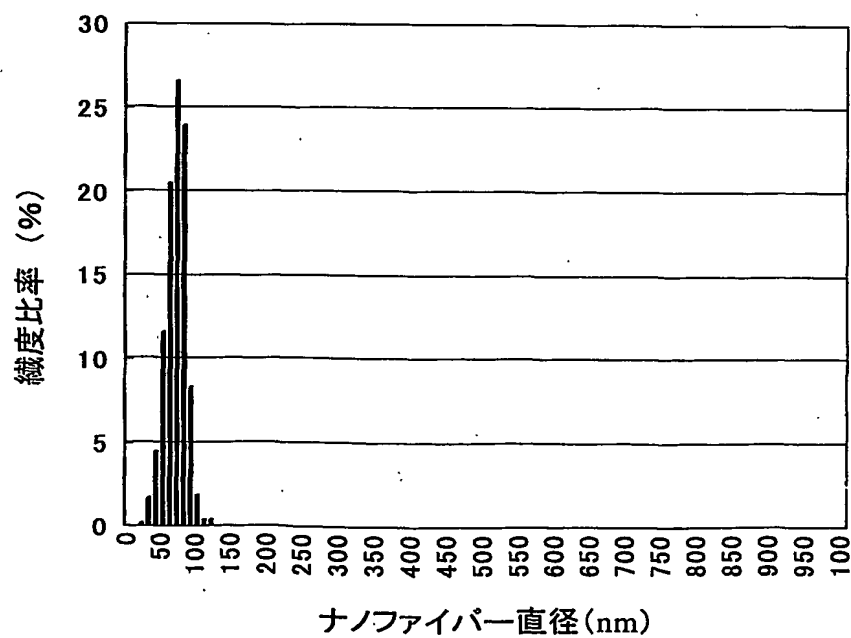
第4図



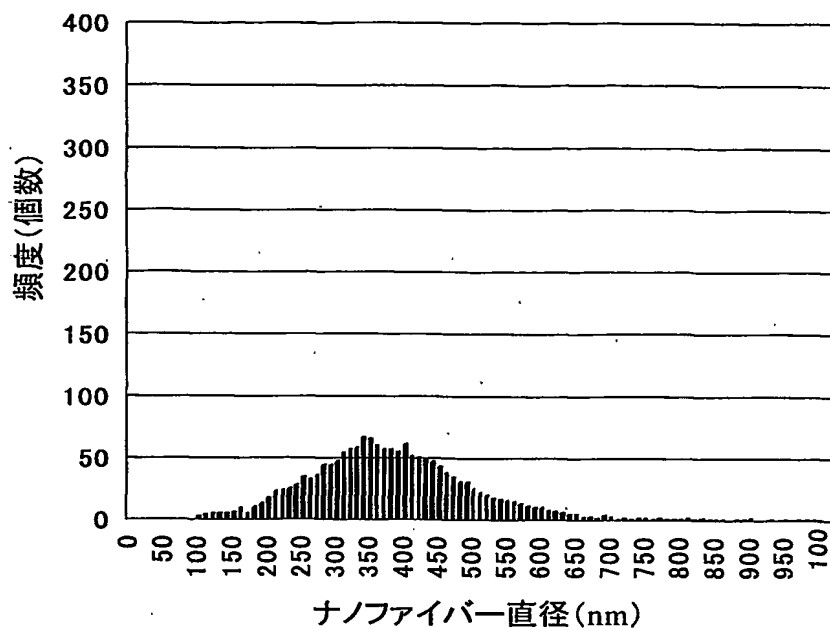
第5図



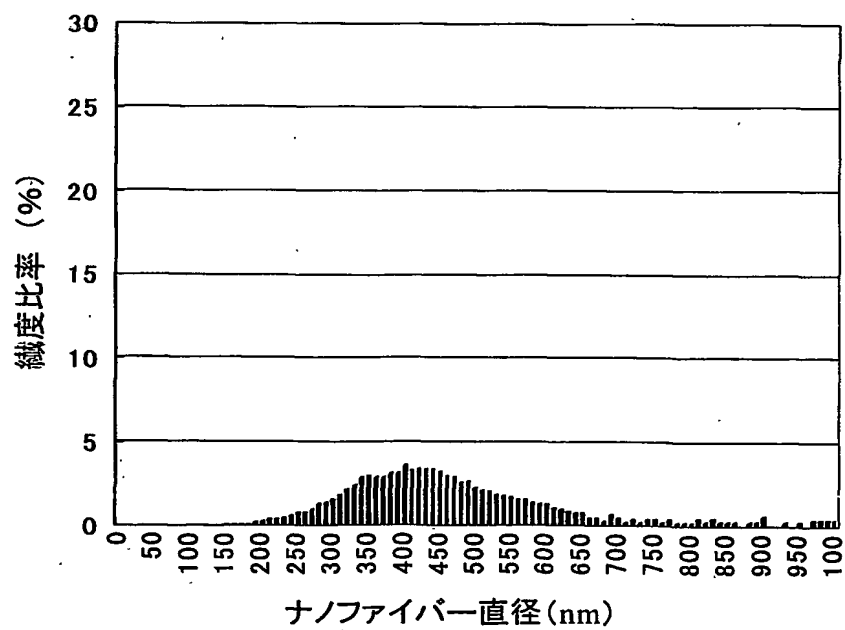
第6図



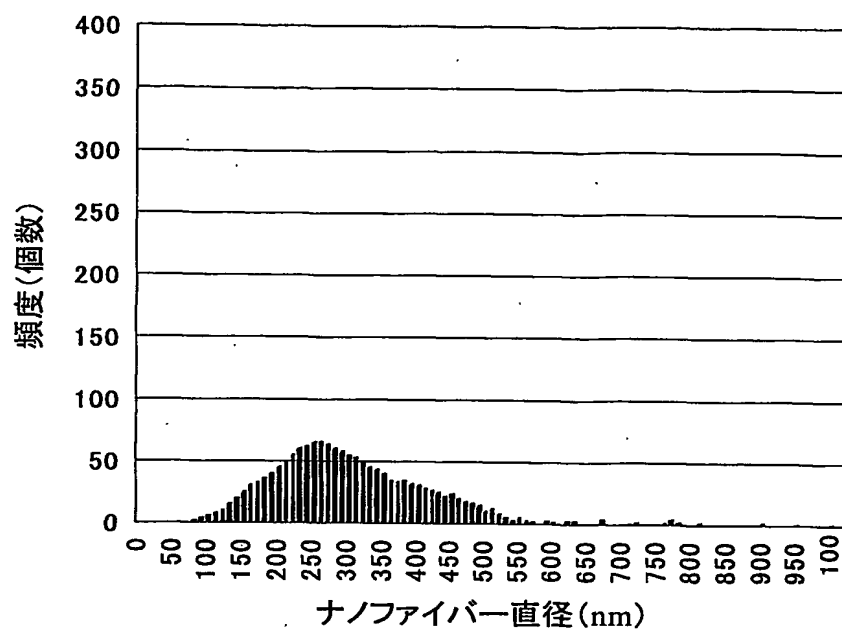
第7図



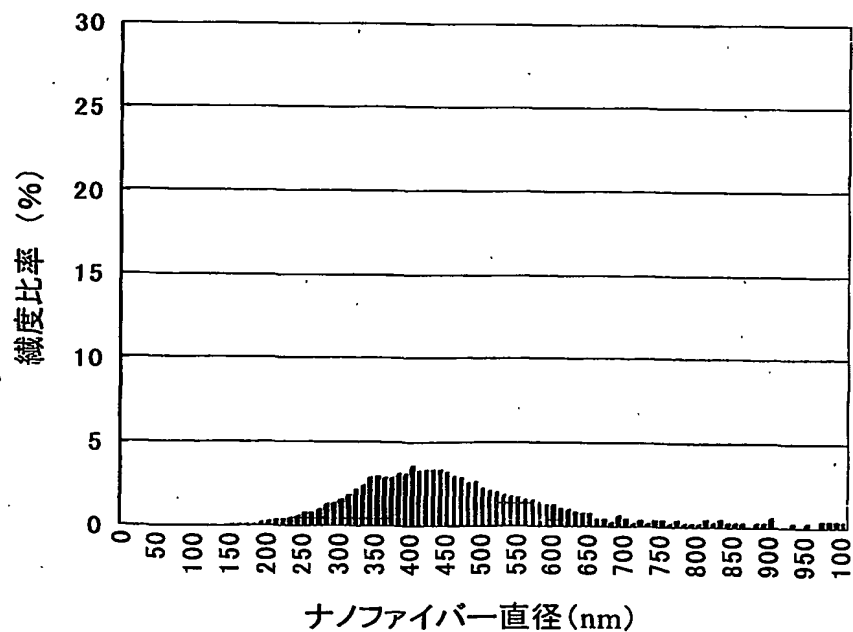
第8図



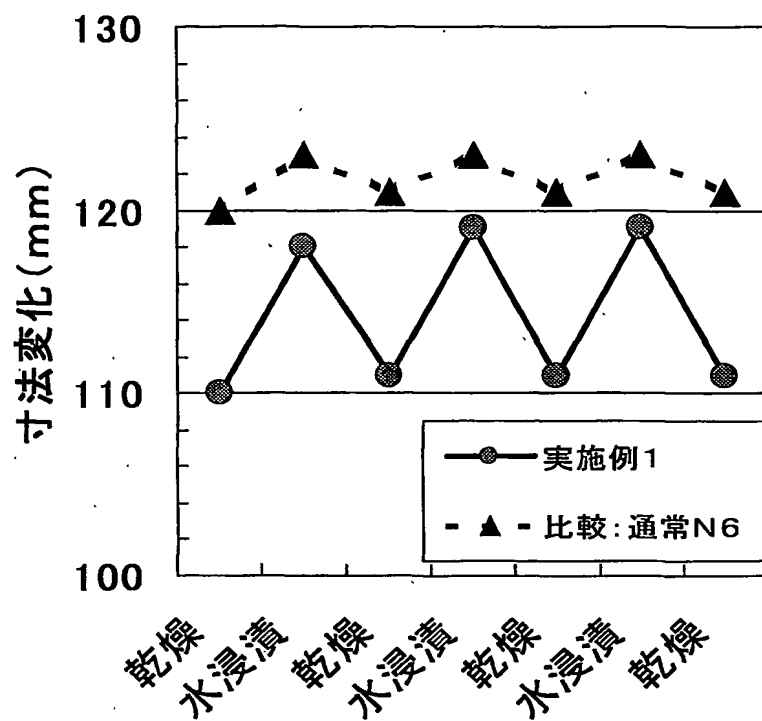
第 9 図



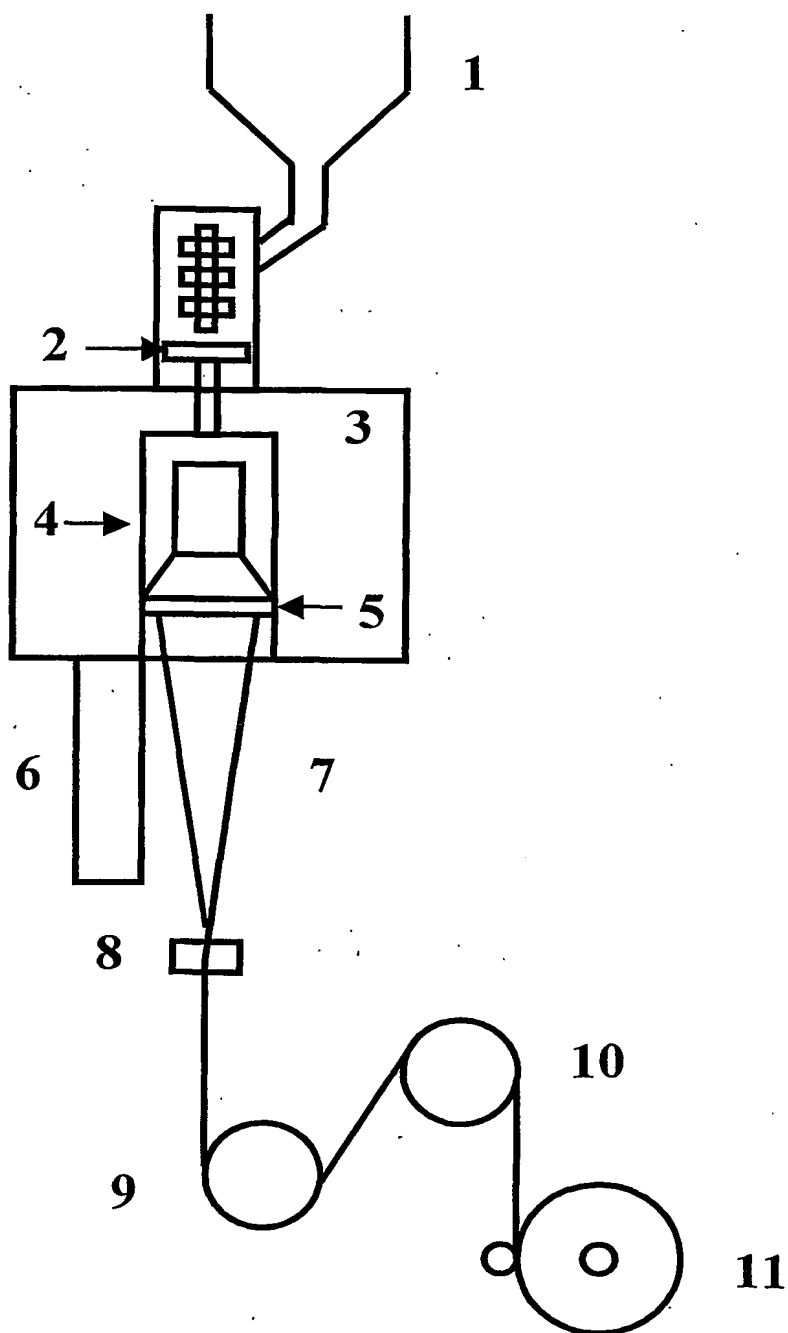
第 10 図



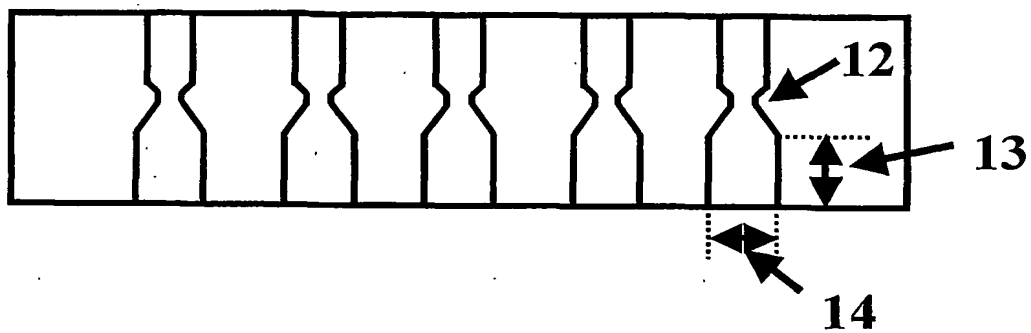
第 1 1 図



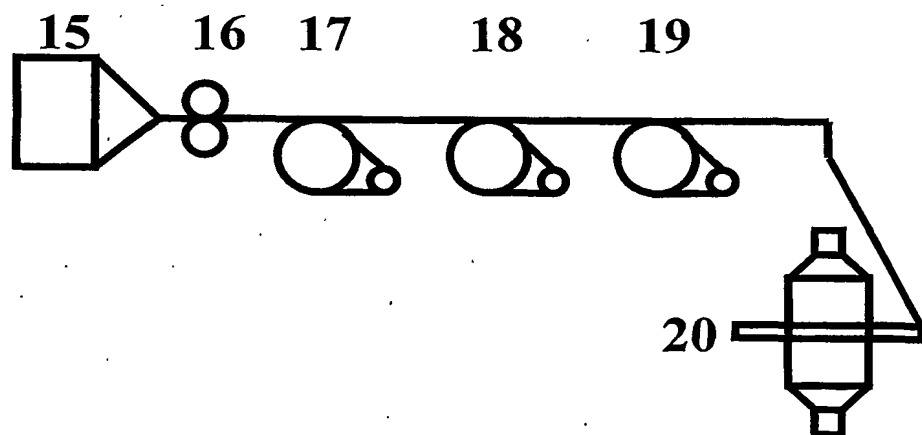
第 1 2 図



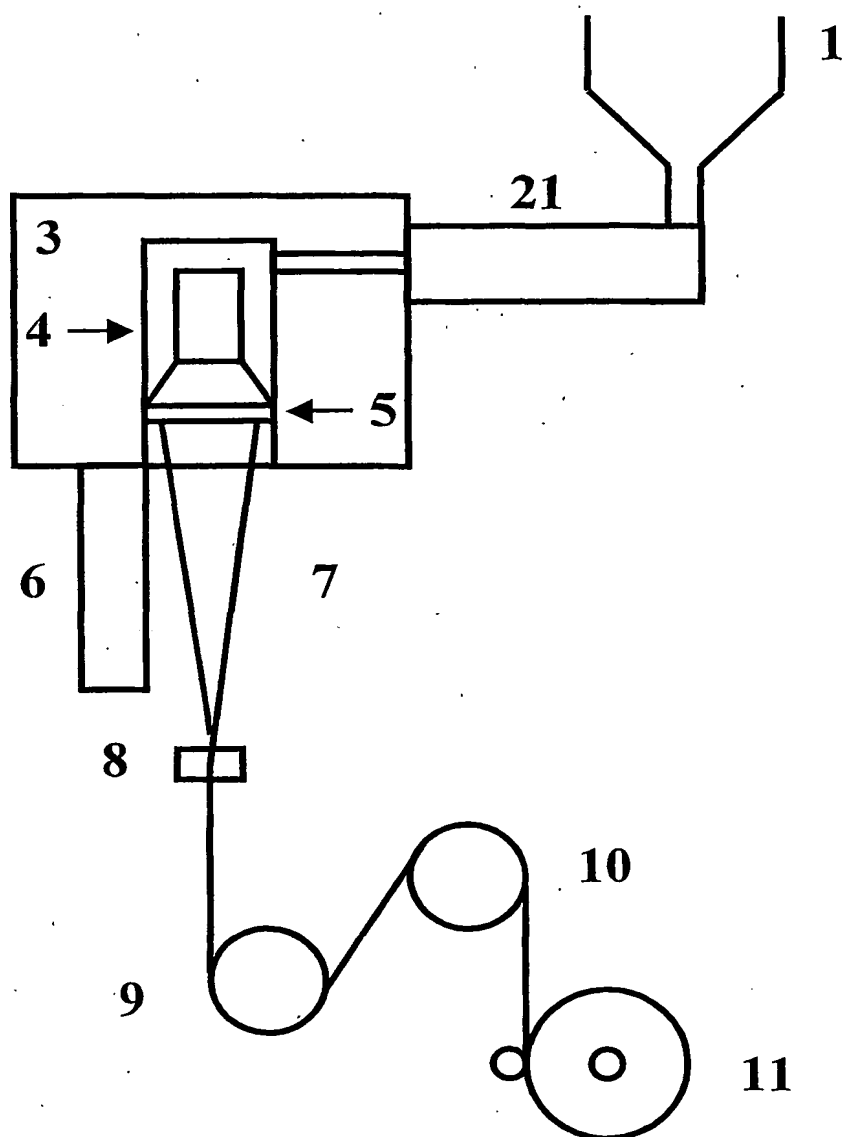
第 1 3 図



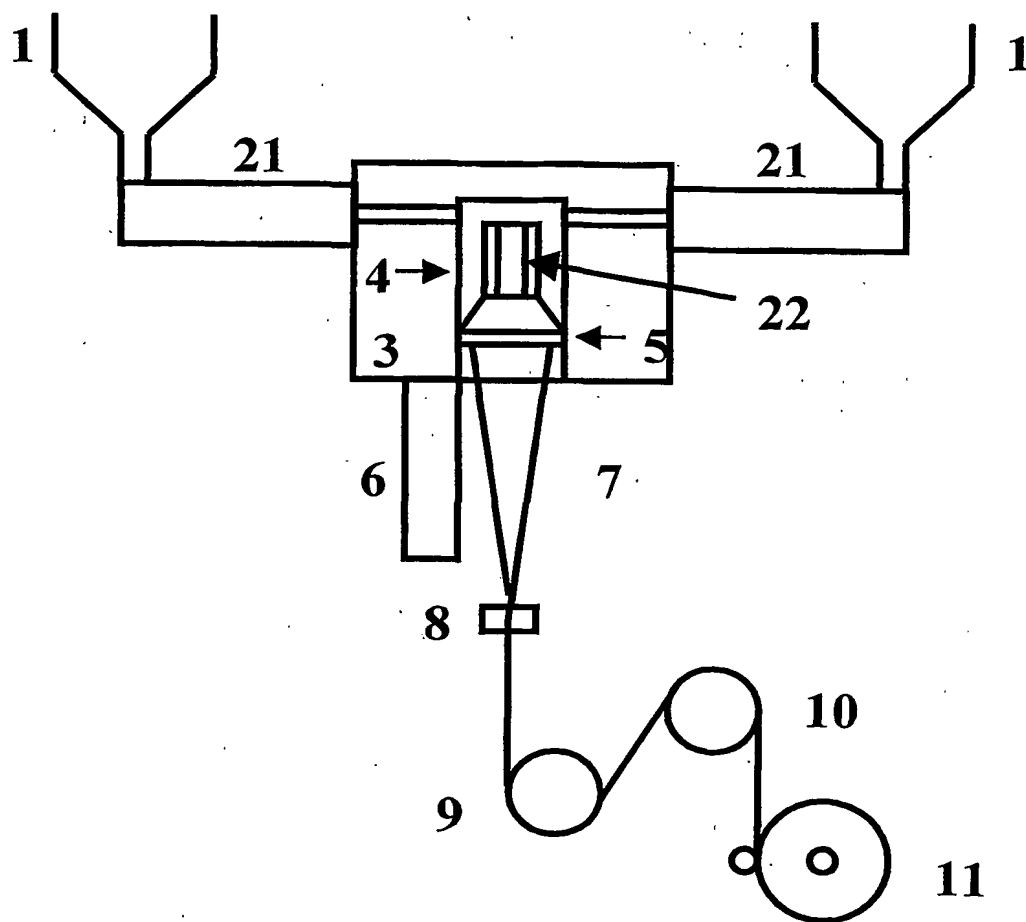
第 1 4 図



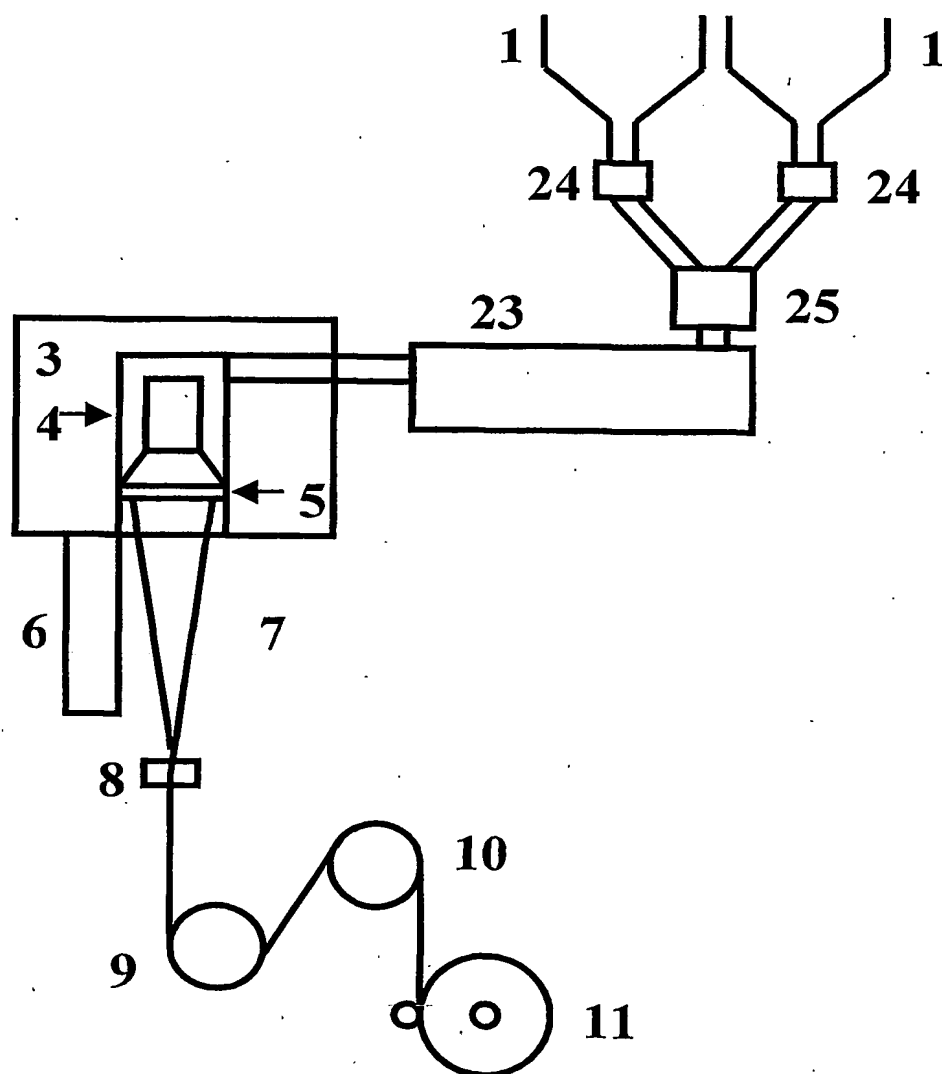
第 1 5 図



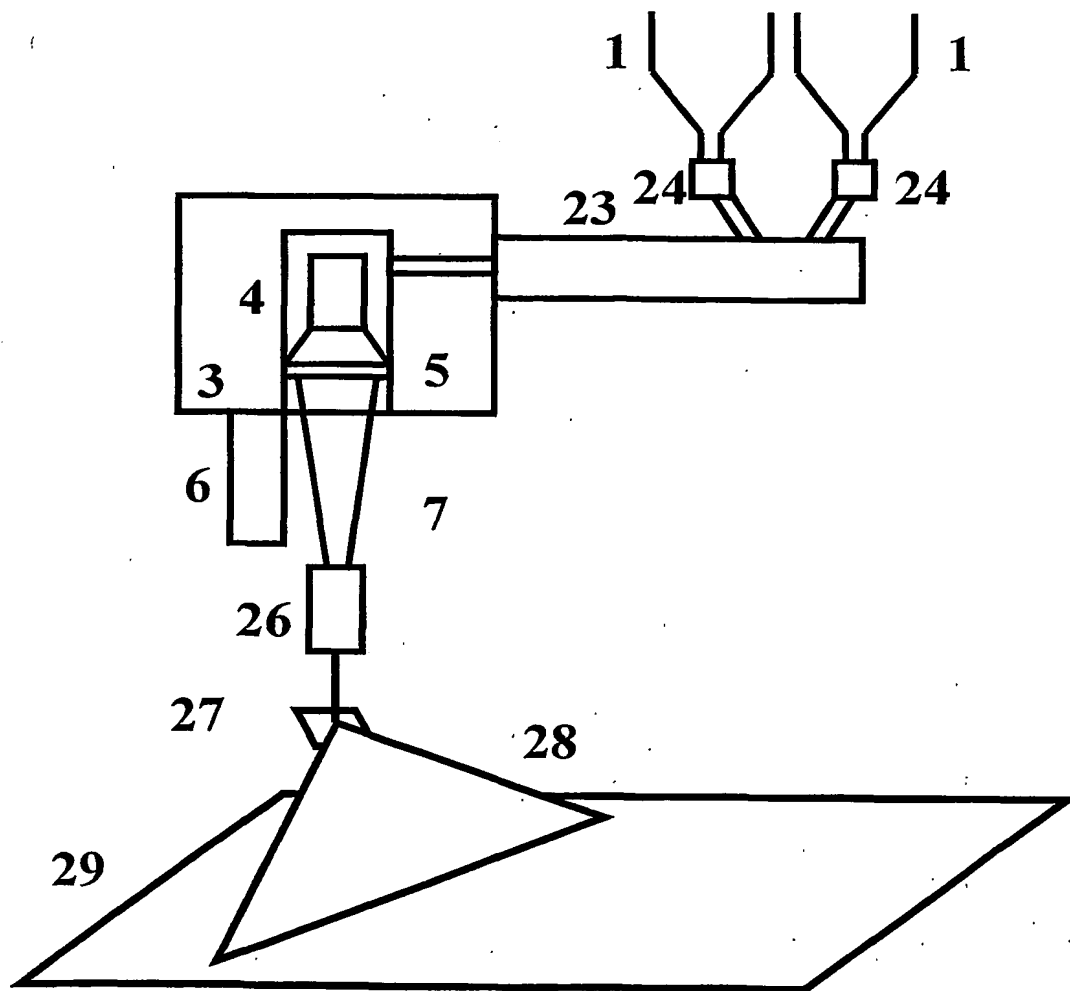
第 1 6 図



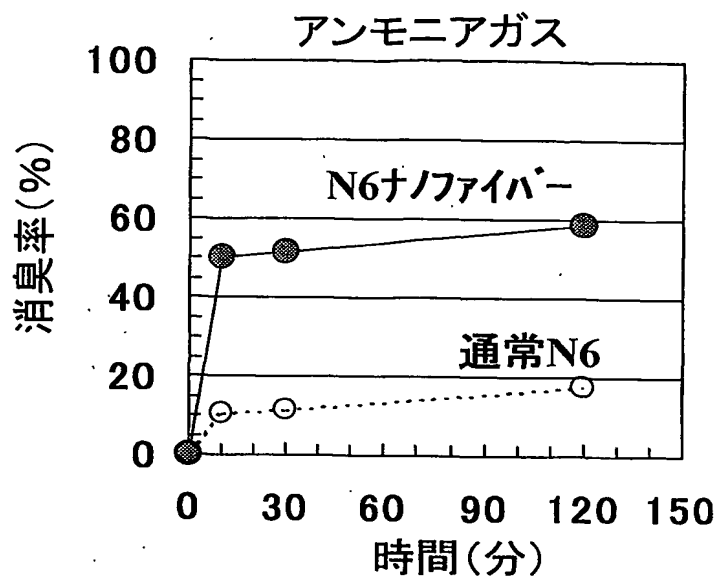
第 17 図



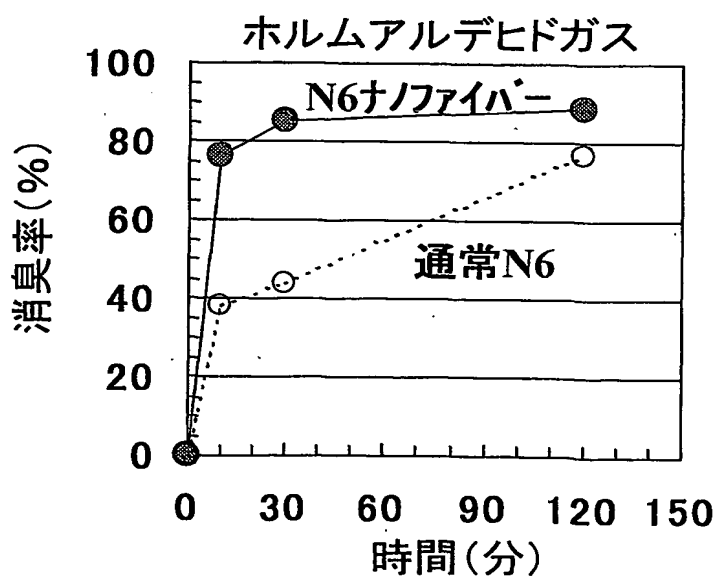
第 18 図



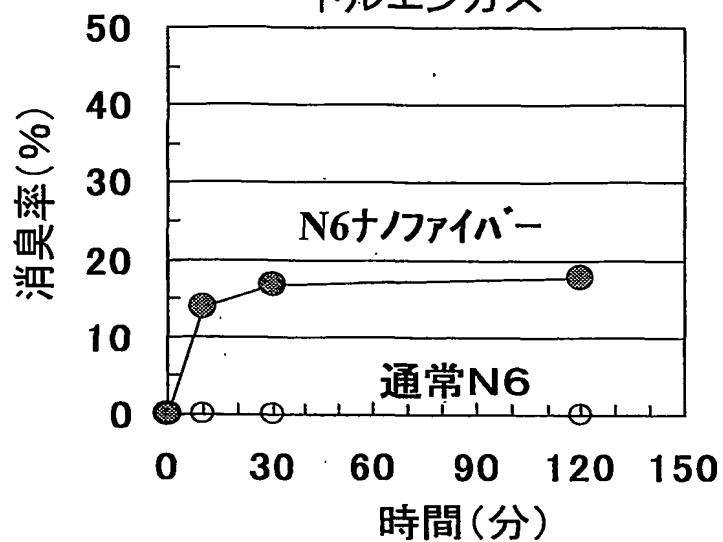
第 19 図



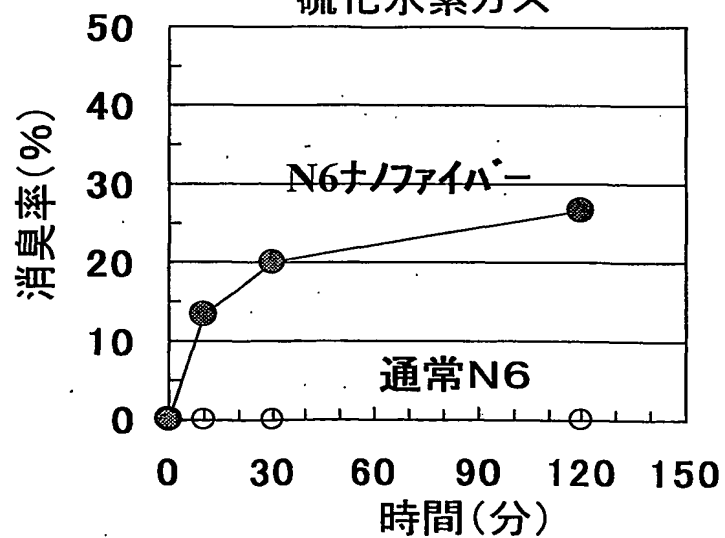
第 20 図



第 2 1 図
トルエンガス



第 2 2 図
硫化水素ガス



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F6/00, 8/00, D06M11/00, 13/00, C08L101/00, D04H1/00,
D21H15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F1/00-9/04, D06M11/00-15/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-282390 A (Toray Industries, Inc.), 14 November, 1989 (14.11.89), Full text (Family: none)	1-13, 16-35, 44, 45 14, 15, 36-38
A	Asao Oya, Naoto Kasahara 'Preparation of thin carbon fibers from phenol-formaldehyde polymer micro-beads dispersed in polyethylene matrix', Carbon 2000, Vol.38, pages 1141 to 1144	1-38, 44, 45
A	JP 2002-173308 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), Full text (Family: none)	1-38, 44, 45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2004 (02.02.04)Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13477

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4686074 A (Toray Industries, Inc.), 11 August, 1987 (11.08.87), Full text & WO 84/03470 A1 & JP 59-163411 A & JP 59-179812 A & EP 137854 A & US 5154934 A	1-38,44,45
A	JP 5-71006 A (Chisso Corp.), 23 March, 1993 (23.03.93), Full text (Family: none)	1-38,44,45
A	JP 60-21904 A (Toray Industries, Inc.), 04 February, 1985 (04.02.85), Full text (Family: none)	1-38,44,45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13477

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claim describes eight inventions, i.e., (1-13, 16-20, 44, 45) (14,15) (21-38) (39) (40-43) (46-49) (50) and (51).

Nanofiber aggregates which have fineness of 1×10^{-7} to 2×10^{-4} dtex and are made of thermoplastic polymers are publicly known prior to the priority date of this application, and are therefore not a special technical feature. Thus, (1-13, 16-20, 44, 45) (14,15) (21-38) (39) (40-43) (46-49) (50) and (51) do not have any novel special technical feature in common.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: (1-13, 16-20, 44, 45) (14,15) (21-38).
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F6/00, 8/00, D06M11/00, 13/00, C08L101/00
D04H1/00, D21H15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F1/00-9/04, D06M11/00-15/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 1-282390 A (東レ株式会社), 1989. 11. 14, 全文参照 (ファミリーなし)	1-13, 16-35 44, 45
A		14, 15, 36-38

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「C」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4 S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Asao Oya, Naoto Kasahara 'Preparation of thin carbon fibers from phenol-formaldehyde polymer micro-beads dispersed in polyethylene matrix' Carbon 2000, Vol. 38, p1141-1144	1-38, 44, 45
A	JP 2002-173308 A (三菱化学株式会社), 2002.06.21, 全文参照 (ファミリーなし)	1-38, 44, 45
A	US 4686074 A (Toray Industries, Inc.), 1987.08.11, 全文参照 &WO 84/03470 A1 &JP 59-163411 A &JP 59-179812 A &EP 137854 A &US 5154934 A	1-38, 44, 45
A	JP 5-71006 A (チッソ株式会社), 1993.03.23, 全文参照 (ファミリーなし)	1-38, 44, 45
A	JP 60-21904 A (東レ株式会社), 1985.02.04, 全文参照 (ファミリーなし)	1-38, 44, 45

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(1-13, 16-20, , 44, 45) (14, 15) (21-38) (39) (40-43) (46-49) (50) (51) 項の 8 の発明が記載されている。

$1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ d t e x の熱可塑性ポリマーからなるナノファイバー集合体はこの出願の優先日前公知であり、これは特別の技術的特徴ではないから (1-13, 16-20, 44, 45) (14, 15) (21-38) (39) (40-43) (46-49) (50) (51) 項は互いに共通する新規な特別の技術的特徴を有していない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
(1-13, 16-20, 44, 45) (14, 15) (21-38)
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。